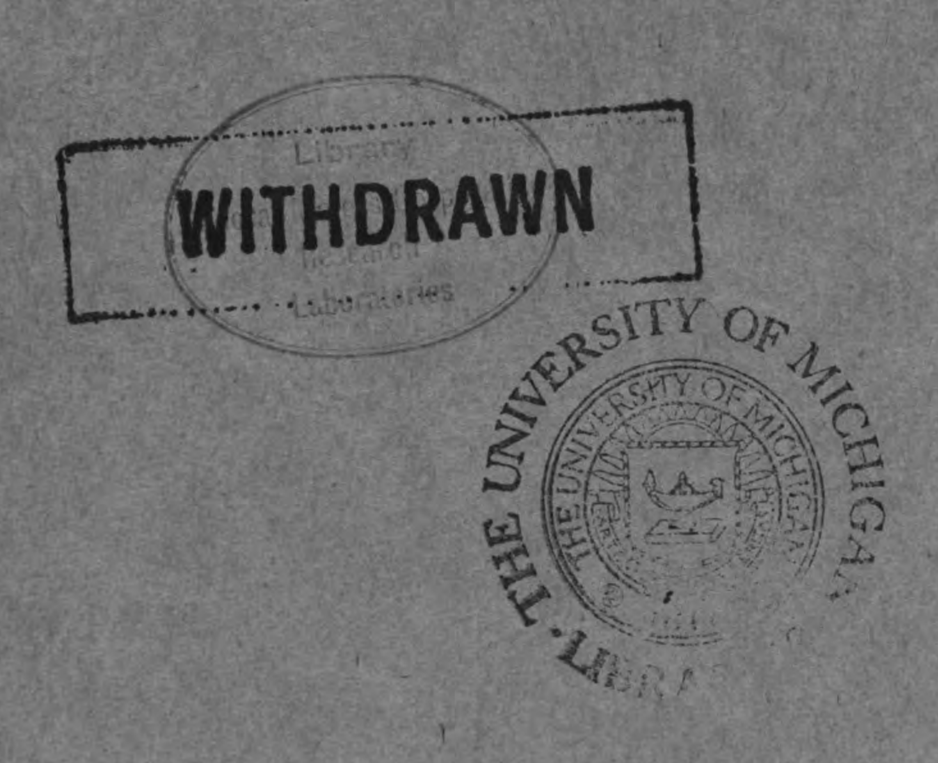


KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

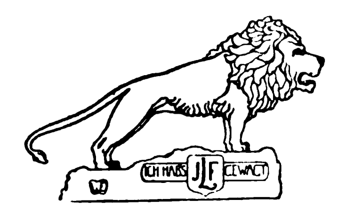
Mit Unterstützung von

Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Berlin), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin), Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Oberregierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. Arthur **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von

Dr. Richard Escales

11. Jahrgang



J. F. LEHMANNS VERLAG, MÜNCHEN

1921

INHALTS-VERZEICHNIS.

I. Originalarbeiten.

II. Namen-Register.

(Die **fett** gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

III. Sach-Register.

Die **fett** gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

Seite





IV. Patent-Berichte.



DRUCK VON KASTNER & CALLWEY, MÜNCHEN.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin), Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

1. Januarheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen österr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26. | **11. Jahrg. Nr. 1**

INHALT:

Ueber Zelluloseazetat[1]).

Von Edward C. Worden

Deutsch bearbeitet von K. S.

Zelluloseazetat hat im Kriege eine wichtige Rolle gespielt, es diente zum Ueberziehen von Aeroplanflügeln. Unter allen vorgeschlagenen Körpern kann es allein die Flügel von Flugzeugen, die schwerer als Luft sind, glatt, starr und undurchlässig machen. Bei Beginn der Feindseligkeiten beschäftigten sich nur wenig Firmen mit der technischen Herstellung des Esters, und auch nur für künstliche Seide.[2]) Es waren dies die Société chimique des Usines du Rhône in Lyon, die Cellonite Co. der Gebr. Dreyfus in Basel, die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen und die Cellulose Products Co. bei Boston, Mass. Die Wichtigkeit der Zelluloseazetate wurde rasch erkannt, die französische Regierung trat in Verhandlungen mit der Firma Dreyfus wegen Gründung einer großen Fabrik in Mailand; sie wurde von der Firma errichtet. In England begnügte man sich zunächst mit Lieferungen aus Basel und Lyon, in Hinsicht auf die Transportschwierigkeiten und in Erwartung eines langen Krieges richtete man mit der Firma Dreyfus die British cellulose and chemical manufacturing Co. mit einer Fabrik in Spondon bei Derby ein. Die Geschichte der Azetylierung der Zellulose läßt sich in drei Abschnitte zerlegen: 1. den akademischen Abschnitt, Schützenberger bis Croß und Bevan, 1865—1914; 2. den Abschnitt von 1894—1911, in welchem der größte Fortschritt durch die Patente von Miles erzielt wurde; 3. den Abschnitt von 1911 bis jetzt mit den Patenten von Dreyfus.

1. Akademischer Abschnitt. Nach den Arbeiten von Schützenberger, die dieser allein oder in Gemeinschaft mit Naudin (1865—1870) ausführte, und Koermann, Erwigs und Koenigs und kommen die Arbeiten von Girard, Liebermann Croß und Bevan. Alle wurden vom theoretischen Standpunkt aus ohne praktischen Zweck ausgeführt. Jeder wiederholte die Arbeiten seines Vorgängers, merzte einige Fehler aus, erweiterte das Untersuchungsfeld und vermehrte unsere Kenntnisse. Aber alle diese Arbeiten waren empirisch, keine Verallgemeinerungen und ohne quantitative Untersuchungen. Alle Azetylierungen Schützenbergers veränderten und zersetzten sogar die Zellulose, in einigen Fällen bis zu Zucker. Girard brachte eigene Gedanken in die Arbeiten, beschäftigte sich aber nur mit der Veresterung der Hydrozellulose, was technisch wenig Interesse hatte. Liebermann und Koermann arbeiteten in offenem Gefäß unter Verwendung wasserfreien Natriumazetats, was die Bildung von Nebenprodukten erheblich herabsetzte. Franchimont ersetzte das Natriumazetat durch Schwefelsäure, und Croß und Bevan verwendeten statt Schwefelsäure, die stark zerstörend wirkt, Chlorzink, und obgleich der gereinigte Ester sie auf eine Ausbeute von 62 Prozent an Triazetat auf 1 Mol. Zellulose C_6 brachte, wurden doch die meisten ihrer Schlußfolgerungen später anerkannt.

2. Abschnitt von 1894—1911, enthält die Patente von Miles. Croß und Bevan nahmen 1894 das erste Patent auf die Herstellung von Zelluloseazetat durch Einwirkung von Zinkazetat und Azetylchlorid auf Zellulosehydrat, um einen Ersatz für Kollodium zu bekommen. Weber ersetzte das Zinkazetat durch das entsprechende Magnesiumsalz und sah in dem neuen Erzeugnis einen Rivalen des Zelluloids. Thiele und Skraup studierten 1898 die Grenze der Verdünnung der Schwefelsäure bei der Azetylierung, die schädliche Wirkung dieser Säure war klar erkannt. Vignon und Guerin versuchten beim Siedepunkt des Essigsäure-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1919, S. 370—374.

[2]) Für künstliche Seide hat Azetylzellulose im Großen kaum eine Rolle gespielt. D. Ref.



hydrids zu azetylieren, aber ohne großen Erfolg. In dem Augenblick, als die Milesschen Patente erschienen, verfolgten die Untersuchungen zwei verschiedene Wege. Bei dem ersten suchte man nach der für die Azetylierung geeignetesten Form der Zellulose, bei dem anderen suchte man die Schwefelsäure zu umgehen oder unschädlich zu machen. Zu diesem Zwecke wurde empfohlen: Phosphorsäure, Salzsäure, Phenolsulfosäure, Sulforizinussäure, Sulforizinolsäure, Sulfosäuren, Nitrosylsulfat, Ammoniumbisulfat, Natriumazetat, Salpetersäure, Ammoniumnitrat, Salpetersäure und Nitrat, Anilinbisulfat und Salze von Alkylaminsulfosäuren. Heute ist die Benutzung von Schwefelsäure allgemein. Alle in diesem Zeitraum hergestellten Zelluloseazetate hatten wenig Wert, sie hatten geringe Biegsamkeit, Haltbarkeit und Zugfestigkeit und waren zudem nur in kostspieligen Lösungsmitteln löslich. Den wichtigsten Fortschritt in diesem Zeitraum stellten die Milesschen Erfindungen dar, besonders die von 1905. Schon 1900 hatte Miles ein Patent auf eine interessante Neuerung genommen, aber sein Erzeugnis war nur in teuren und gesundheitsschädlichen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Tetrachloräthan löslich. 1905 wurde Miles ein Verfahren der teilweisen Hydratisierung chloroformlöslicher Azetylzellulose geschützt, welches nach und nach das Azetat entazetylierte und zu einem neuen Ester führte, der sich in einem billigeren Lösungsmittel wie Azeton löste. Miles azetylierte Zellulose mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und einem Katalysator wie Schwefelsäure. Er erhielt zunächst ein Azetat, das nicht hydratisiert war, unlöslich in Azeton und annähernd von der Zusammensetzung eines normalen Triazetats. Durch Hydratisierung verlor es seine Löslichkeit in Chloroform, man hielt die Hydratisierung auf, wenn das Produkt in warmem Chloroform eine plastische Masse bildete. Die Löslichkeit in Azeton nahm dagegen nach und nach zu. Trieb man die Hydratisierung weiter, so kam man zu völliger Chloroformunlöslichkeit, während das erhaltene Azetat vollständig löslich war in Azeton mit mehr und mehr Wasser. Plastizität in warmem Chloroform entsprach vollständiger Löslichkeit in wasserfreiem Azeton. Grundsätzlich läßt sich sagen, daß die Stärke und der Wert eines Films im umgekehrten Sinne sich ändert mit der Wassermenge, die man zusetzen muß, um vollständige Unlöslichkeit zu erhalten. Von 1905—1911 wurde kein Fortschritt erzielt, die Patente von Morck, Bayer und Co. und Danzer hatten keine praktische Bedeutung. Alle in dieser Zeit erzeugten Azetate hatten den Nachteil, infolge ihrer geringen Viskosität, die auf einer zu starken Depolymerisation des Zellulosekomplexes beruhte, brüchiges Zelluloid zu geben.

3. Abschnitt von 1911 an. Man war also zu einem azetonlöslichen Azetat gelangt, welches insofern einen Fortschritt darstellte, als Azeton ungiftig und billig ist und als Films aus azetonlöslichem Azetat besser waren als solche aus chloroformlöslichem. Die Dreyfusschen Patente über die Herstellung von Zelluloseazetaten und ihre Lösungsmittel verdienten ein eingehendes Studium. Das erste davon zeigt klar, daß Viskosität, Dehnbarkeit und Elastizität sich ergänzen. Nach den Dreyfusschen Patenten werden hochviskose Zelluloseazetate durch Azetylieren unter Bedingungen gewonnen, die ein Vorprodukt liefern, das unlöslich in Chloroform, aber löslich in Alkohol-Chloroform und Azeton ist und vorher nicht beschrieben war. Die Eigenschaften eines Azetats, das zum Ueberziehen von Flugzeugen dienen soll, sind andere als die von Azetaten für Kunstfäden, Films und Zelluloid. Die Herstellung von Azetaten für Films stellt höhere Ansprüche als die für Aeroplanazetate, das erstere muß hohe Viskosität und Transparenz besitzen, was für das zweite nicht erforderlich ist. Für plastische Massen ist Stärke erste Bedingung, für Aeroplane Steifheit. Dreyfus hat in seinen Patenten dargetan, daß durch Depolymerisieren oder Zerlegen der Zellulose sich Ester herstellen lassen, deren Widerstandsfähigkeit und Viskosität man von vornherein bestimmen konnte und deren Löslichkeiten in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen des Handels annehmbar waren. Zelluloseazetat für Aeroplane hatte eine schwächere Viskosität als Azetat für plastische Massen. Es hat oft Verwirrung hinsichtlich der Viskosität von Zelluloseazetaten gegeben. Vergleicht man eine Reihe dieser Ester, die in derselben Weise hergestellt sind, so kann man finden, daß einer höheren Viskosität eine höhere Stärke und Elastizität des Films nicht immer proportional ist, weil es nicht möglich ist, alle bei der Veresterung verlaufenden Vorgänge genau zu überwachen. Hat man aber ein Azetat von geringer Viskosität hergestellt, so wird der erzeugte Film brüchig und wenig haltbar sein. Leitet man umgekehrt die Veresterung so, daß, wie die Dreyfusschen Patente angeben, zunächst in Chloroform unlösliche und in Azeton und Essigsäure lösliche Azetate entstehen, so erhält man durch eine teilweise Hydratisierung (Reifung) Ester von großer Stärke und Viskosität, dabei sehr weich und beim Gebrauch widerstandsfähig. Bei der Bestimmung der Viskosität von Zelluloseesterlösungen kann man leicht irrtümliche Ergebnisse erhalten, wenn man nicht darauf bedacht ist, durch Schleudern oder Filtrieren den suspendierten kolloidalen Ester zu enfernten. Viele Erörterungen in der technischen Literatur über Löslichkeit und Viskosität haben nur diese Ursache. Es gibt eine richtige und eine falsche Viskosität. Nehmen wir zwei Produkte A und B an, die durch direkte Azetylierung der Zellulose zu erhalten sind. A ist löslich in Chloroform und Essigsäure, aber unlöslich in Azeton und wenig viskos. B ist unlöslich in Chloroform, aber löslich in Alkohol-Chloroform, Azeton und Essigsäure und sehr viskos. Lassen wir die beiden Produkte reifen, was Miles partielle Hydratisierung genannt hat. Die Ergebnisse von Dreyfus zeigen, daß diese Reaktion sich ohne eigentliches Wasser vollzieht, z. B. wenn das Anhydrid in Essigsäure übergeht. Das kann eine intramolekulare Veränderung sein, die in dem gebildeten Ester durch partielle Aufspaltung des Moleküls zustande kommt. Unterbricht man also die Azetylierung dann, wenn das Anhydrid in Essigsäure übergegangen ist, so kann man eine Veränderung in der Löslichkeit der beiden Produkte feststellen. A ist löslich in Alkohol-Benzol geworden und bleibt löslich in Chloroform, B ist ebenso löslich in Alkohol-Benzol geworden und unlöslich in Chloroform. Nach den Dreyfusschen Patenten kann man also die Reaktion so führen, daß das Produkt niemals löslich in Chloroform wird und dabei löslich in Alkohol-Chloroform bleibt. Hat man die Löslichkeit der beiden Produkte in Alkohol-Benzol und in Chloroform erreicht, so hat man auch die Löslichkeit in Azeton, B hatte sie schon und A hat sie durch das Reifen erhalten. Jetzt fällt man A und B, wäscht neutral, trocknet und löst. Man kann die Viskosität genau vergleichen und hat sichere Merkmale für Stärke und Festigkeit der aus dem Produkt zu erzeugenden Films. Die Dreyfusschen Arbeiten haben die Ansichten, die man bis 1910 und 1911 hatte, daß ein geeignetes Azetat durch direkte Azetylierung von Zellulose entstehen, der Zusammensetzung eines Triazetats nahekommen und chloroformlöslich sein müsse, gründlich geändert. Es hat sich dagegen gezeigt, daß es auf die Menge Azetyl in dem erhaltenen Ester nicht ankommt und wie man während der Azetylierung durch einfache Maßnahmen die Eigenschaften des Produktes beeinflussen kann.



Zu der Veröffentlichung Worden's erhalten wir von deutscher sachverständiger Seite nachstehende Besprechung.

Sehr interessant ist der Ueberblick, den Worden über die Entwicklung der Herstellung von Azetylzellulose gibt. Die Beurteilung, die allerdings die deutsche chemische Wissenschaft und Industrie in diesem Ueberblick erfährt, fällt sehr zu ihrem Nachteil aus. Die deutsche Arbeit auf diesem Gebiet wird zum Teil sehr nebensächlich behandelt.

Worden unterscheidet drei scharf begrenzte Abschnitte, eine Einteilung, der man sich nur anschließen kann. Zu den Ausführungen über die erste Periode von 1865—1894 ist sachlich kaum etwas hinzuzufügen; die Kritik jedoch, die Worden an der Arbeit, die während dieser ersten Periode geleiset wurde, übt, ist doch etwas zu scharf; er schreibt: „Jeder dieser Gelehrten wiederholte die Arbeit seines Vorgängers, berichtigte einige Fehler und erklärte viele Widersprüche, wodurch der Gesichtskreis der Untersuchungen erweitert und die Wissenschaft einen Schritt weiter gebracht wurde, aber die Untersuchungen wurden in einer ganz obskur nebensächlichen und vollkommen unwissenschaftlichen (empirischen) Weise und ohne jede Spur von großen Gesichtspunkten durchgeführt, sie stellten nur die Erbebnisse quantitativer Versuche dar." Bei gerechter Beurteilung wird man zugestehen müssen, daß die Arbeiten dieser ersten Periode mindestens ebenso wichtig sind, wie die der folgenden, da sie die Grundlage bilden, auf der sich die Arbeiten der folgender aufbauen.

Das wichtigste Patent der zweiten Periode ist ohne Zweifel das Miles-Patent (Amerikanisches Patent Nr. 838350; D. R. P. Nr. 252706), das tatsächlich den Arbeiten auf dem Azetylzellulose-Gebiet eine ganz neue Richtung gab. Es ist eines der wichtigsten, wenn nicht das wichtigste Azetylzellulose-Patent. Die Anerkennung, die Worden seinem Landsmann Miles zollt, ist also vollkommen berechtigt. Unter den Patenten und Arbeiten, die Worden in der zweiten Periode vor dem Miles-Patent erwähnt, findet sich zwar das von Cross und Bevan. Dann wird eine ganze Reihe von Patenten aufgeführt, in denen hauptsächlich verschiedene Katalysatoren geschützt werden, Worden erwähnt aber nicht die deutschen Patente und Erfinder, deren Arbeit für die Technik von außerordentlicher Bedeutung geworden ist, da sich auf ihre Erfindungen die weitere technische Entwicklung der Azetylzellulose-Herstellung aufbaut, es sind dies die Patente von Lederer D. R. P. Nr. 163316 und der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld (Eichengrün und Becker) D. R. P. Nr. 159524 und 185837. Da von diesen Patenten auch Auslandpatente vorhanden, dürften sie auch Worden bekannt sein, der ihre technische Bedeutung aber nicht richtig gewürdigt hat. Daß im Inlande die Bedeutung dieser Patente die richtige Beurteilung fand, zeigt die Veröffentlichung von Ost in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1906, Seite 993: „Studien über Zelluloseazetate". Im ersten Absatz dieser Arbeit stellt Ost fest, daß „den Grund zur Industrie der Zelluloseazetate Cross und Bevan gelegt haben". Im Absatz 2 fährt er dann fort: „Einen wesentlichen Fortschritt brachte das Verfahren Lederer, welcher Zellulose nach Girard mit verdünnter Schwefelsäure in „Hydrozellulose" umwandelt und diese mit Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure azetyliert. Es ist überraschend, wie leicht diese Azetylierung schon in der Kälte, unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht, während Essigsäureanhydrid allein sowohl auf Hydrozellulose wie auf Zellulose erst bei hoher Temperatur bei völligem Zerfall des Zellulosemoleküls einwirkt. Weiter zeigen Bayer & Co., daß eine wertvolle Azetylzellulose leicht aus nicht hydratisierter oder hydrolysierter Zellulose hergestellt werden kann, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure." Als drittes deutsches Verfahren führt dann Ost das der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gehörige D. R. P. Nr. 184201 betreffend die Azetylierung von Zellulose unter Erhaltung der Zellulosestruktur (Benzolverfahren) an, das ebenfalls von Worden nicht erwähnt wird. Dieses Verfahren, das dem der Nitrierung der Zellulose am nächsten kommt, hat den andern bekannten Verfahren gegenüber große Vorzüge. Für die Kunstseidenindustrie von grundlegender Bedeutung waren die deutschen Patente von Knoll Nr. 196730 (Unschädlichmachung der schädlichen Säurennachwirkung durch Abstumpfung des Katalysators) und Azetylierung mit Neutralsalzen D. R. P. Nr. 203178, die von Worden allerdings zum Teil erwähnt werden. Dasselbe Ziel wie Knoll erreicht Lederer mit seinem französischen Patent Nr. 371357 — Die Produkte nach den beschriebenen Verfahren waren hauptsächlich in Chloroform, Chloroform-Alkohol oder Tetrachloräthan löslich, und obgleich sie ausgezeichnete Folien lieferten, war ihre Verwendbarkeit, wie Worden sehr richtig angibt, infolge der Notwendigkeit der Verwendung von teuren und zum Teil giftigen Lösungsmitteln, nur begrenzt. Da erschien das Miles-Patent, das den Arbeiten auf dem Azetylzellulose-Gebiet eine ganz neue Richtung wies und dessen Bedeutung schon vorher gebührend gewürdigt wurde.

Worden schreibt dann weiter: „Von dem Tage der Erteilung des Miles-Patents (1905) bis 1911 wurde keine gleich wertvolle Beobachtung gemacht. Mork hydrolysierte die chloroformlösliche Azetylzellulose mit Hilfe von Alkali und nannte das „Saponifikation"; Bayer & Co. fällten das nicht hydrolysierte Zelluloseazetat vermittels Wasser und hydrolysierten dann dieses Produkt, nachdem sie es wiederum in Essigsäure aufgelöst hatten, ein sehr weitschweifiges Verfahren und „eigentlich nur eine andere Ausführungsform des Milesschen grundlegenden Patentes". Das letztgenannte Verfahren von Bayer & Co. führt Worden nicht richtig an, denn das mit Wasser gefällte Produkt wird vor der Hydrolyse nicht erst wieder in Essigsäure gelöst, sondern in gefälltem Zustande hydrolysiert; andererseits spricht er aber den Farbenfabriken, ohne es zu wollen, eine große Anerkennung aus, indem er sagt, daß das Verfahren „nur eine andere Ausführungsform des Milesschen grundlegenden Patentes" darstelle; er gesteht also zu, daß die Idee dieses Patentes der des Milesschen ebenbürtig ist. Dieses Verfahren der Farbenfabriken (siehe britisches Patent Nr. 24067/1906) wurde nun in Deutschland zu einer Zeit aufgefunden, als das Miles-Patent dort noch nicht bekannt war. Schon 1907 konnte Eichengrün auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Danzig mitteilen, daß es ihm in Gemeinschaft mit Dr. Becker und Dr. Gutrum gelungen sei, durch Fortsetzung der Triazetat-Versuche zu weiteren wertvollen Produkten zu gelangen. (Protozellit) Serikose, Zellit; Zeitschrift für angewandte Chemie 1907, S. 922. Eichengrün: Die Azetylzellulose und ihre technische Bedeutung.)

Wenn also Worden schreibt, daß bis zum Jahre 1911, dem Erscheinen der Dreyfus-Patente, nur Azetate hergestellt wurden, die ein mehr oder weniger sprödes Zelluloid ergaben, „hauptsächlich wegen ihrer verhältnismäßig geringen Viskosität, insonderheit als das Ergebnis eines zu starken Abbaues des Zellulosemoleküls", so ist er offenbar über die damaligen Verhältnisse in Deutschland nicht vollkommen unterrichtet, denn aus Zellit wurden damals schon brauchbare zelluloidartige Massen hergestellt.

Worden kommt dann zu dem dritten Abschnitt, der „Periode von 1911 bis heute, in welche als wichtigste Neuerung die Dreyfuspatente fallen". Wenn man bis dahin den Ausführungen von Worden in den großen Hauptsachen zustimmen kann, so fordert dieser dritte Abschnitt mit der Verherrlichung von Dreyfus dauernd zum Widerspruch heraus. Worden schreibt: „Das erste Dreyfuspatent verursachte eine vollkommene Abwendung von der herkömmlichen Anschauung dadurch, daß er zeigte, daß Viskosität, Festigkeit und Elastizität voneinander abhängig sind." Diese Tatsachen waren im Jahre 1911 in industriellen Kreisen in Deutschland allgemein bekannt, so daß Dreyfus damit absolut nichts Neues brachte, denn daß dünnflüssige Rohlösungen nach der Fällung auch wieder dünnflüssige Lösungen in den betreffenden Lösungsmitteln und dann wenig feste Folien ergeben, fällt sehr bald jedem auf, der einige Zeit auf diesem Gebiet arbeitet. Schon sehr früh wurde deshalb sowohl von Cross und Bevan (D. R. P. Nr. 85329) und von Lederer (D. R. P. Nr. 120713) die Reaktionstemperatur auf 30° herabgesetzt, da nur dann besonders gute Folien erhalten wurden. Dann; „Die hochviskosen Zelluloseazetate, welche die Dreyfuspatente beschreiben, werden erhalten durch Azetylierung der Zellulose zu einem Primärprodukt, das in Chloroform unlöslich, aber in Alkohol-Chloroform löslich ist und sich auch in Azeton auflöst, ein Produkt, das bisher noch nicht beschrieben ist." Danach wäre die Viskosität der schließlich erhaltenen Azetylzellulose hauptsächlich abhängig von der Stufe, die hydrolysiert wurde; das stimmt nur zu einem ganz geringen Teil, in der Hauptsache ist die Viskosität des Endproduktes von andern Faktoren abhängig. Das Hauptverdienst von Dreyfus ist nach Ansicht von Worden, daß es ihm (Dreyfus) gelungen ist, durch den auf das geringste Maß beschränkten Abbau der ursprünglichen Zellulose mit Hilfe von einstellbaren Faktoren eine Reihe von Estern mit vorher bestimmter Viskosität und Festigkeit sowie gewünschter Löslichkeit in gebräuchlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen herzustellen". Die Produkte, die vor dem Erscheinen des Dreyfuspatents schon im Handel waren, waren unter solchen Gesichtspunkten hergestellt, wie sich aus ihren Löslichkeits- und sonstigen Eigenschaften ergibt. Gegen Schluß der Arbeit bemerkt Worden: „Man wird sich erinnern, daß man es bis zum Jahre 1910 oder 1911 als notwendig erachtete, daß zur Herstellung eines annehmbaren Zelluloseazetats für Handelszwecke das Produkt der direkten Azetylierung sich in seiner Zusammensetzung möglichst dem Triazetat näherte und in Chloroform löslich war. Diese Ansicht ist indessen gänzlich durch den Erfolg der Dreyfuspatente geändert worden." Woher weiß Worden, daß man noch bis 1910 oder 1911 allgemein diese Ansicht hatte, da die Farbenfabriken schon durch Patent Nr. 185837 von 1902 auf die Bedeutung der alkohollöslichen Stufen hinweisen, woraus sich ergibt, daß man schon damals dieser Stufe eine ähnliche Bedeutung beilegte, als der Triazetatstufe. Endlich soll das Werk von Dreyfus „ein gänzlich neues Gesichtsfeld mit praktisch unbegrenzten Möglichkeiten eröffnet" haben. Die übrigen während dieser Zeit genommenen Patente sollen im Vergleich zu Miles und Dreyfus von verhältnismäßig geringer Wichtigkeit sein, und „wenn auch nicht bestritten werden kann, daß sie unsere Kenntnis erweitern, so besitzen sie augenscheinlich doch nicht das grundlegende Verdienst, welches der Arbeit der beiden oben erwähnten Erfinder zugeschrieben werden muß". Dreyfus wird also mit seinem Werk Miles ebenbürtig an die Seite gestellt. Was hat es nun mit den Dreyfus-Patenten eigentlich auf sich? Worden schreibt: „Angemessen der großen Zahl der Dreyfus-Patente auf diesem Gebiete, die dem ganzen Bereich der Zelluloseazetatherstellung einschhließlich Lösungsmittel umfassen, erfordert eine vollständige Zerlegung der darin enthaltenen Hauptpunkte ein sorgfältiges Studium dieser Patente." Das stimmt, denn die Dreyfus-Patente haben einen solchen Umfang, daß sie ein Lehrbuch der Azetylzellulosechemie darstellen. Was ist aber nun an dieser ganzen Arbeit geistiges Eigentum von Dreyfus? Eine kurze Besprechung einiger seiner Patente möge genügen.



Dreyfus:

	angemeldet:	veröffentlicht:
1. Französisches Patent Nr. 432046	5. Juli 1911,	25. November 1911
2. „ „ „ 475160	30. April 1914,	2'. April 1915
3. „ „ „ 4780'3	11. November 1914,	19. November 1915
4. „ „ „ 432046	7. 7. 1911,	11. Januar 1912

Zusatz 1/14558 und weitere Zusätze.

Der Inhalt dieser Dreyfus-Patente ist enthalten:

a) Soweit die Verwendung von Schwefelsäure bei der Azetylierung in Frage kommt, in dem D. R. P. Nr. 159324 vom 2. August 1901, ausgegeben 18. Juli 1905 und dem D. R. P. Nr. 185837 vom 29. Oktober 1902, ausgegeben 3. Juni 1907; ferner in der Veröffentlichung von Ost, Zeitschrift für angewandte Chemie 1906, Heft 22, S. 993—1000. In dieser Veröffentlichung sind u. a. auch die in Chloroform unter Alkoholzusatz löslichen Zelluloseazetate besonders erwähnt (Seite 998, rechte Spalte, Zeile 7).

b) Soweit es sich um die Verwendung anderer Katalysatoren an Stelle von Schwefelsäure handelt, in verschiedenen D. R. P. z. B.
Nr. 180 666, 180 667 (Benzolsulfinsäuren)
Nr. 198 482 (Chloressigsäuren)
Nr. 201 233 (flüchtige Mineralsäuren)
Nr. 203 178 (Neutralsalze).

c) Soweit es sich um Zelluloseazetate von verschiedenen Löslichkeitseigenschaften handelt, z. B. Azeton, Alkohol—Benzol, verdünntem Alkohol usw. in der amerikanischen Patentschrift Nr. 838 350 vom 11. Dezember 1906 (entspricht dem D. R. P. Nr. 252 706 vom 30. September 1905 bezw. dem französischen Patent Nr. 358 079 vom 27. September 1905, veröffentlicht am 26. Januar 1906) und dem französischen Patent Nr. 412 797 vom 20. Januar 1910, veröffentlicht am 22. Juli 1910 bezw. den entsprechenden D. R. P. Nr. 238 348 vom 26. Januar 1909, ausgegeben 19. September 1911 und Nr. 254 385 vom 21. Januar 1909; ferner in der Veröffentlichung über den Vortrag von Dr. Eichengrün in Danzig (Zeitschrift für angewandte Chemie 1907, Heft 22, Seite 922).

d) Soweit es sich um ein Abstumpfen der Kontaktsubstanz in der Azetylierungsmasse handelt im D. R. P. Nr. 196 730 vom 11. April 1906, ausgegeben 18. März 1908 und im D. R. P. Nr. 201 910 vom 19. Februar 1907, ausgegeben 23. September 1908 und im französischen Patent Nr. 371 357 vom 12. November 1906, veröffentlicht am 6. März 1907.

e) Soweit es sich um die Verwendung von wasserbildenden Körpern handelt, z. B. Alkohole, Phenole usw. an Stelle von Wasser bei der Hydrolyse primärer Azetate: in der französischen Patentschrift Nr. 428 554 vom 23. Juni 1910 von M. Henry Danzer, veröffentlicht am 2. September 1911. Ferner in den versagten deutschen Anmeldungen von Dr. Georg Fink, Wiesbaden: F 32 472, eingereicht 2. Juni 1911, ausgelegt 25. Juli 1912 und F 32 918, eingereicht 19. August 1911, ausgelegt 29. Juli 1912, während das französische Patent von Dreyfus Nr. 432046, Zusatz 7, Nr. 16494 erst am 16. September 1912 angemeldet ist.

f) Soweit es sich um die Verwendung indifferenter, Azetylzellulose nichtlösender Flüssigkeiten bei der Verarbeitung der Azetylierungsmassen handelt, im D. R. P. Nr. 185 151 vom 28. November 1905, ausgegeben am 27. Mai 1907, während das französische Patent von Dreyfus Nr. 432 046, Zusatz 4, Nr. 15 894 erst am 1. April 1912 angemeldet ist.

g) Französisches Patent Nr. 432 046, Zusatz 5, Nr. 15 933 vom 1. April 1912, veröffentlicht 19. Oktober 1912 und Zusatz 6, Nr. 16 316 vom 5. August 1912, veröffentlicht 7. Januar 1913. Erhaltung der Zellulosestruktur bei der Azetylierung. Enthalten im D. R. P. Nr. 184 201 vom 2. Oktober 1904, veröffentlicht am 6. Mai 1907.

Aus dem Vergleich der angeführten Patente mit denen von Dreyfus ergibt sich, daß die Dreyfusschen Patente in der Hauptsache nur eine Zusammenstellung von bis dahin bekannten Patenten darstellen. Die Nacharbeitung dieser Patente hat allerdings Dreyfus mit großer Gründlichkeit und seltenem Geschick durchgeführt und jedesmal richtig erkannt, worauf es bei dem betreffenden Patent eigentlich ankommt. In seinem französischen Patent Nr. 475 160 vom 30. April 1914, das offenbar das Dreyfussche Betriebsverfahren darstellt, hat er alle bekannten Veröffentlichungen und Verbesserungen auf das Miles-Patent angewendet, wobei allerdings die angegebene Hydrolysierungsstufe nirgends veröffentlicht ist. Neu war der Inhalt seines französischen Patents Nr. 474453, Anpassung der Zusatzmengen an die Viskosität der verwendeten Azetylzellulose, obgleich die Tatsache als solche in der Industrie auch bekannt, aber nicht veröffentlicht war.

Faßt man das Urteil über Dreyfus zusammen, so muß man sagen, daß er sicher ein guter Kenner des Gebietes der Azetylzellulose ist, ein Gebiet, das er nach allen Richtungen hin durchgearbeitet hat; mit seinen Erfindungen kann er aber deshalb nicht auf die gleiche Stufe mit Miles gestellt werden. Daß auch das deutsche Patentamt in den meisten Fällen unsere Ansicht teilt, geht daraus hervor, daß fast alle Anmeldungen von Dreyfus versagt wurden oder der Anmelder sich gezwungen sah, sie zurückzuziehen. Es sind dies die Anmeldungen:

D. 23 457	IV./12 o	ausgelegt am	17.	VIII.	1911
„ 24 819	„	„ „	26.	X.	1911
„ 25 442	„	„ „	22.	IX.	1913
„ 27 465	„	„ „	16.	X.	1913
„ 27 661	„	„ „	29.	I.	1914
„ 27 952	„	„ „	14.	V.	1914
„ 29 439	„	„ „	10.	XI.	1913
„ 29 692	„	„ „	27.	XII.	1913
„ 30 304	„	„ „	11.	I.	1915
„ 30 733	„	„ „	22.	II.	1915

Aus der vorliegenden Darstellung dürfte sich auch für den Uneingenommenen ergeben, daß die deutsche chemische Wissenschaft und Industrie an der Entwicklung der Azetylzelluloseherstellung einen bedeutsamen Anteil hat, jedenfalls einen viel größeren, als ihr Worden zugesteht.

Patentanspruch der Anmeldung D. 23457 IV./12o (Dreyfus).

Verfahren zur Darstellung der Zelluloseester von Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man vorzugsweise bei niederen Temperaturen die Anhydride oder Chloride aliphatischer Säuren oder Ameisensäure bei Gegenwart von Aetherschwefelsäuren auf Zellulose oder die ihr nahestehenden Umwandlungsprodukte bei Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungs- oder Suspensionsmitteln einwirken läßt. (Die Anmeldung wurde zurückgenommen.)

Patentanspruch der Anmeldung D. 24819 IV./12o (Dreyfus).

Verfahren zur Darstellung der Zelluloseester von Fettsäuren und deren Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Anhydride oder Chloride von Fettsäuren oder Ameisensäure auf Zellulose oder deren Umwandlungsprodukte, wie Hydrozellulose und Oxyzellulose in Gegenwart von Bleikammerkristallen einwirken läßt. (Die Anmeldung wurde zurückgenommen.)

Patentansprüche der Anmeldung D. 25442 IV./12o I. (Dreyfus).

1. Verfahren zur Veränderung der Löslichkeit von Zelluloseestern, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Zelluloseester, insbesondere Zelluloseazetate, die in Chloroform unlöslich oder schwer löslich, aber in einer Mischung von Chloroform und Alkohol löslich sind, in gefälltem Zustande mit verdünnten, geeigneten organischen oder anorganischen Säuren oder sauren Salzen oder Mischungen derselben behandelt, oder daß man die entsprechenden, ursprünglichen Azetylierungslösungen mit oder ohne Wasserzusatz, mit oder ohne Säurezusatz u. dergl., in ihrer Reaktion weitergehen läßt, und daß man in allen diesen Fällen die Reaktion unterbricht, sobald die gewünschten Löslichkeitseigenschaften erreicht sind.

2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion unterbricht, wenn die Produkte entweder in Azeton oder in Alkohol-Benzol oder in verdünntem Azeton oder in verdünntem Alkohol oder in heißem Wasser löslich geworden sind, sei es, daß diese Löslichkeit an den gleichen Produkten einzeln oder zu zweien oder zu mehreren zugleich auftreten können und auch andere Löslichkeiten in anderen Lösungsmitteln zugleich vorhanden sein können.

Patentansprüche der Anmeldung D. 27465 II./12o I. (Dreyfus).

1. Verfahren zur Darstellung von Essigsäureanhydrid und Azetylchlorid sowie deren Homologen, insbesondere für die Erzeugung von Zelluloseestern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salze von Essigsäure und deren Homologen in Gegenwart der eventuell bei der Gewinnung von Zelluloseestern regenerierten freien Säuren mit Fettsäureanhydrid oder Fettsäurechlorid bildenden Mitteln behandelt.

2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Anspruch 1 zu verwendenden Gemische von Essigsäure oder ihrer Homologen mit den entsprechenden Salzen durch Zusatz von Basen zu den freien Säuren erzeugt. (Die Anmeldung wurde zurückgenommen.)

Patentanspruch der Anmeldung D. 27661 IV./12o (Dreyfus).

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureanhydriden oder deren Mischungen mit Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Salze der entsprechenden Fettsäuren Schwefelsäureanhydrid oder Mischungen von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäure einwirken läßt. (Die Anmeldung wurde zurückgenommen.)

Patentanspruch der Anmeldung D 27952 IV./12o (Dreyfus).

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureanhydriden, insbesondere von Essigsäureanhydrid, in Mischung mit den entsprechenden Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Salze der Fettsäuren bei Abwesenheit oder Gegenwart von Verdünnungsmitteln Schwefelsäurechlorhydrin in einem Mengenverhältnis von 1 Molekül Chlorsulfosäure auf etwa 3 Moleküle Alkalisalz einwirken läßt.

Patentanspruch der Anmeldung D. 29439 IV./22h (Dreyfus).

1. Verfahren zur Darstellung von Lösungen (Lacken) und Gebilden irgend welcher Art (Films und allerlei Gebrauchsgegenständen) aus Zelluloseestern, vorzugsweise Zelluloseazetaten, oder aus Harzen oder aus Gemischen dieser Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Trichloräthane für sich oder in Mischungen mit andern Chlorderivaten des Azetylens,



Aethylens oder Aethans oder in Verbindung mit sonstigen Lösungsmitteln oder Zusatzmitteln oder Kampherersatzstoffen verwendet, seien es zwei, seien es mehrere dieses Lösungsmittels gleichzeitig miteinander.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Bedarf und Wunsch Farbstoffe, Füllstoffe oder Effektstoffe irgend welcher Art zusetzt.

Patentanspruch der Anmeldung D 29692 IV./22h (Dreyfus).

Verfahren zur Darstellung von Azetylzelluloselösungen für Zelluloid, Lacke, Films usw., dadurch gekennzeichnet, daß man schwach feuchte Azetylzellulosen in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit oder ohne Zusatz von Kampherersatzmitteln oder praktisch nicht flüchtigen oder schwer flüchtigen Lösungsmitteln auflöst, oder daß man diesen Gemischen bei Verwendung von trockner Azetylzellulose kleine Quantitäten Wasser zufügt.

Patentanspruch D. 30304 IV./22h (Dreyfus).

Verfahren zur Darstellung von Lösungen (Lacken) und Gebilden irgend welcher Art (Films usw.) aus leicht löslichen Azetylzellulosen bezw. Zelluloseestern der Fettreihe bezw. von verdünnten oder konzentrierten Zelluloselösungen oder Zelluloidgebilden, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlensäuredimethylester mit oder ohne Zusatz von sonstigen Lösungsmitteln oder Verdünnungsmitteln verwendet.

Patentanspruch der Anmeldung D. 30733 IV./22h (Dreyfus).

Verfahren zur Darstellung von Lösungen (Lacken) oder zelluloidähnlichen Massen mit Zelluloseestern organischer Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Lavulinsäureester, wie z. B. Lavulinsäuremethyl- oder -äthylester als Lösungs- oder als Kampferersatzmittel — mit oder ohne Zusatz anderer Lösungs- oder Fällungsmittel oder Mischungen derselben — verwendet.

Bücher-Besprechungen.

Die Fabrikation der Spirituslacke. Für die Praxis bearbeitet und theoretisch erläutert von **Erich Stock.** Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. — Verlag von M. Bohlmann in Meißen. Preis M. 15.—.

Verfasser hat früher (1915 bei Hartleben in Wien) ein Buch über Oellacke und Sikkative erscheinen lassen und läßt nun ein solches über die Fabrikation der Spirituslacke folgen, wobei in erster Linie die Rohmaterialien eingehend berücksichtigt werden, denn die Kenntnis der Rohmaterialien ist die Grundlage zu einer erfolgreichen Fabrikation.

Zur Spritlackfabrikation können nur die Harze benutzt werden, die sich auch leicht in 95—96prozentigem Spiritus auflösen. Autor bespricht im ersten Abschnitt die Hartharze (Kolophonium, Gummilack, Akeroidharz, Sandarak, Manilakopal, Benzon und Mastix), wobei auch stets die Prüfung resp. Analyse angegeben wird.

Der zweite Abschnitt behandelt zunächst die Weichharze und Balsame, welche den Lacken zugesetzt werden, um diese elastischer zu machen (Galipot, Elami, Terpentinbalsam, Copaivabalsam, Canadabalsam, Styrax), ferner die Fettstoffe, welche man den Spirituslacken zufügt, einmal um eine lange Lebensdauer zu erzielen, dann um die Lacke geschmeidig und weniger spröde zu machen. — Neben den Harzen ist das wichtigste Material bei der Herstellung von Spirituslacken der Aethylalkohol. In dem dritten Abschnitt (Lösungs-, Verdünnungs- und Parfümierungsmittel) wird zunächst der Spiritus (Aethylalkohol, Weingeist) besprochen, dann die ätherischen Oele, von denen Terpentinöl und Kampferöl als Verdünnungsmittel, dagegen Lavendelöl, Spicköl, Rosmarinöl und Eukalyptusöl als Parfümierungsmittel angewendet werden. Auch der besonders für Mattlacke verwendete Tetrachlorkohlenstoff wird besprochen.

Der vierte Abschnitt behandelt die Färbemittel, welche bei der Spirituslackfabrikation eine weit größere Rolle spielen als bei der Oelfabrikation; es kommen in Betracht Farbharze, Teerfarbstoffe und Erdfarben, sowie chemische Farben. —

Teil II des Buches betrachtet die Fabrikation der Spirituslacke; man bereitet zunächst die Urlösungen (wofür 17 Typen angegeben werden), woraus dann wieder die handelsüblichen Lacke hergestellt werden, deren Bereitung angegeben wird und zwar werden die Lacke in alphabetischer Reihenfolge mitgeteilt.

Der dritte Teil beschäftigt sich mit Anlage und Einrichtung der Spirituslackfabrik; man benötigt hiezu folgende Apparate: Harzmühlen, Auflöseapparate, Standgefäße, Filter, Motore und Farbmühlen, die im einzelnen beschrieben werden, nachdem die geeigneten Räumlichkeiten einer kurzen Betrachtung unterzogen wurden.

Im vierten Teil wird die Analyse der Spirituslacke behandelt; im fünften Teil die Einrichtung des Laboratoriums beschrieben. Den Schluß bildet ein ausführliches Inhaltsverzeichnis.

Das inhaltreiche, gediegene und übersichtliche Buch des erfahrenen Fachmannes kann bestens empfohlen werden.

Kolloidchemie. Ein Lehrbuch von Professor Dr. **Richard Zsigmondy** in Göttingen. — Dritte vermehrte und zum Teil umgearbeitete Auflage mit 7 Tafeln und 58 Figuren im Text. Verlag von Otto Spamer in Leipzig. 1920. — Preis geheftet M. 50.—, gebunden M. 60.— (dazu 40 Prozent Verlagsteuerungszuschlag).

Gerade bei den „Kunststoffen" haben wir es vielfach mit Kolloiden zu tun und erscheint das Studium der in den letzten 20 Jahren außerordentlich entwickelten Kolloidchemie für unseren Leserkreis von besonderem Interesse. Der allgemeine Teil des Buches umfaßt die Einleitung, einen Beitrag zur Systematik, die Eigenschaften der Kolloide und theoretische Ausführungen; es wurde weniger Vollständigkeit angestrebt als vielmehr näheres Eingehen auf einzelne Fragen von allgemeiner Bedeutung.

Im speziellen Teile interessieren unsere Leser besonders die organischen Kolloide und zwar in erster Linie die Eiweißkörper (Gelatine, Kasein)

Nachdem die 2. Auflage des Buches erst im Jahre 1918 erschienen war, zeugt das rasche Erscheinen der 3. Auflage von der großen Beliebtheit des Werkes; bereichert ist die Neuauflage durch einen Anhang von Prof. Dr. P. Scherrer: „Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen."

Die Ausstattung des — mit ausführlichen Autoren- und Sachregister versehenen, 27 Druckbogen umfassenden, Buches ist eine hervorragend schöne. —s.

Technology of Cellulose Esters von **Edward Chauncery Worden,** Band 8, Carbohydrate Carboxylates (Zellulose-Azetate). New-York, D. van Nostrand Compagny, 1916. 458 Seiten Text, 117 Seiten Register.

Der vorliegende Band, der sich mit organischen Zelluloseestern und von diesen hauptsächlich mit den Zelluloseazetaten befaßt, ist der 8. des 10 Bände umfassenden Werkes über Zellulose und Zellulosederivate. In der Ankündigung für das ganze 10-bändige Werk schreibt Worden, daß die Vollständigkeit des Werkes so weit gehen soll, daß es mit Hilfe seiner Register über jede Zelluloseverbindung von einiger Bedeutung Auskunft geben könne. Bis jetzt gibt es ein ähnliches Werk über Zellulose und seine Derivate in gleichem Umfange noch nicht. Diese vielversprechende Ankündigung regt deshalb um so mehr zum Studium des Buches an. Soweit es eine kurze Nachprüfung gestattet, muß zugegeben werden, daß der vorliegende Band, der auf 458 Seiten Text 1364 Fußnoten, 3161 Patente, 1764 aufgeführte Namen, 6230 Sachbezeichnungen und 5644 Literaturangaben bringt, die Bedingungen der Ankündigung zum größten Teil erfüllt. Das Werk, das sich, wie schon erwähnt, hauptsächlich mit den Azetylzellulosen und daneben noch mit Formylzellulose, höheren Zelluloseestern nnd auch kurz mit Zelluloseäthern befaßt, ist in 6 Kapitel eingeteilt und zwar I. Rohmaterialien, II. Herstellung der Zellulose-Ester, III. Zelluloseazetat-Lösungsmittel, IV. Gewerbliche Verwendung der unentflammbaren Zelluloseester, V. Analyse der unentflammbaren Zelluloseester, VI. Anhang. Es folgt dann ein Verzeichnis aller aufgeführten Patente und dann ein Namen- und Sachregister.

Das Buch ist als Nachschlagewerk sehr wertvoll, erleichtert wird das Nachschlagen durch ein gutes, von Leo Rutstein hergestelltes Register. Das Werk bringt fast alle Literaturstellen und Patente, die auf diesem Gebiete von einiger Bedeutung sind, allerdings meist ohne kritische Würdigung aneinandergereiht; es würde noch sehr gewinnen, wenn die einzelnen Veröffentlichungen und Patente auch kurz in ihrer Bedeutung gewürdigt wären. Bei einem 10-bändigen Werke ist aber, besonders bei der 1. Auflage, das Fehlen dieser kritischen Würdigung verständlich, da sie meist das Nacharbeiten der einzelnen Verfahren zur Voraussetzung hat, eine Arbeit, die bei der großen Anzahl der aufgeführten Patente und Literaturstellen die Arbeitskraft des einzelnen überschreitet.

Bei dem großen Umfange des Werkes ist es auch verständlich, daß sich manche Stellen finden, über die man verschiedener Meinung sein kann, oder die auch unrichtig erscheinen, von ihnen mögen nur einige kurz erwähnt werden.

In Kapitel I wird auf Seite 2505 und ff. die Methylierung und Aethylierung der Zellulose bei den Rohmaterialien abgehandelt, sie würde besser, ebenso wie die dann folgende Azetolyse der Zellulose und die eingehende Beschreibung der Oktazetylzellobiose an einer anderen Stelle stehen. Am Schluß des Kapitels wird auf Seite 2528 unter Essigs. Anhydrid angegeben, daß die Azetylierung von Zellulose leichter erfolgt, wenn sie vorher in Anhydrid getaucht wurde. Diese Angabe dürfte auf einer Verwechsluug mit dem mit Eisessig üblichen und auch auf Seite 2568 beschriebenen Verfahren beruhen. Unter den Diazetaten wird auf Seite 2545 angegeben, daß nach Ost die direkt erhältlichen Diazetate für technische Zwecke, besonders aber für Filme geeignet sein sollen. Die in Frage kommende Stelle bei Ost lautet (Zeitschrift für angewandte Chemie 1906 Seite 998 Spalte rechts): „Die Gemenge von Di- und Triazetat lösen sich in reinem $CHCl_3$; schwierig und unvollständig, leichter aber in alkoholhaltigem $CHCl_3$; die Lösung gibt in der Regel Films von ausgezeichneter Elastizität. Damit ist aber nicht gesagt, daß diese Produkte nun auch für technische Filmzwecke geeignet sind, ein Verwendungszweck, für den sie praktisch wohl auch niemals in Frage kommen."

Das Urteil, das auf Seite 2633 über die Formylzellulosen abgegeben wird, läßt eine sehr unangenehme Eigenschaft dieser Ester außer acht, nämlich ihre geringe Haltbarkeit; es gilt für sie im allgemeinen dasselbe, was auf Seite 2642 für Stärkeformiate angegeben wird, nämlich die leichte Zersetzlichkeit.

Bei den Lösungsmitteln fällt es auf, wie oft die Verwendung von Tetrachloräthan empfohlen wird. Es wird zwar auch angegeben, daß es 4 mal giftiger als $CHCl_3$ ist, es werden aber daraus keine Schlüsse auf seine Nichtverwendbarkeit gezogen; seine unangenehmen Eigenschaften machten sich auch wohl erst bei der Verarbeitung im großen auf Flugzeuglacke bemerkbar, ein Verwendungszweck, der hauptsächlich erst nach Erscheinen des Buches während des Krieges in den Vordergrund trat. Dr. Gundlach.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

Brit. Patent Nr. 138328. Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges. Glyzerin. Bei der Erzeugung von Glyzerin durch Vergärung von Zuckern in Gegenwart eines alkalisch reagierenden Mittels wird als solches alkalisches Mittel ein Sulfit, besonders normales Natriumsulfit, ein Hydrosulfit oder Sulfoxylat oder ein anderes schwefelsaures Salz mit stark reduzierenden Eigenschaften verwendet. Auch Sulfit erzeugende Stoffe können verwendet werden. (Chem. Engin. and the Works Chem., 10. Band, S. 97.) S.

Brit. Patent Nr. 138329. Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges. Glyzerin. Bei der Herstellung von Glyzerin durch Vergären von Zucker in alkalischer Lösung wird die Hefe gereinigt und wieder verwendet, z. B. durch Waschen in Wasser und Kultivieren in schwach saurem Mittel, das man nach und nach durch Alkali neutralisiert. (Chem. Engin. and the Works Chem., 10. Band, S. 97.) S.

Brit. Patent Nr. 138330. Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges. Glyzerin. Bei der Herstellung von Glyzerin durch Vergären von Zucker in alkalischer Flüssigkeit wird das Wachstum der Hefe gefördert durch Zusatz eines neutralen Magnesium- oder Aluminiumsalzes oder Erdalkalisalzes oder eines neutralen organischen Salzes zu dem Natriumsulfit oder anderem alkalischen Salz. Besonders geeignet sind Magnesiumsulfat oder -chlorid. Man erhält 33 Prozent Ausbeute. (Chem. Engin. and the Works Chem., 10. Band, S. 97.) S.

Brit. Patent Nr. 138331. Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges. Glyzerin. Bei der Herstellung von Glyzerin durch Vergären von Zucker in alkalischer Flüssigkeit wird weiterer Zucker mit oder ohne Hefe oder Salze zugesetzt, wenn die Vergärung einige Zeit angedauert hat, besonders wenn sie auf dem Höhepunkt angekommen ist. Als geeignete Salze werden noch genannt Ammoniumsulfat oder Kaliumsulfat. (Chem. Engin. and the Works Chem., 10. Band, S. 97.) S.

Brit. Patent Nr. 139147. Jaloustre, Kheifetz und M. Warchavsky. Phenol-Aldehydkondensationsprodukte. Zunächst werden lösliche Kondensationsprodukte durch Erhitzen von Aldehyden und Phenolen mit Katalysatoren wie Natriumsalizylat oder Ammoniumsulfozyanid hergestellt und sie werden durch Erhitzen mit Katalysatoren wie Natriumzyanid oder Ammoniumchlorid in unlösliche Produkte übergeführt Die Produkte dienen zur Herstellung von Firnissen, Emaillen, plastischen Massen, Isoliermaterialien, Kämmen, Phonographenwalzen und -scheiben und können mit Zelluloseestern, Zuckern, Eiweißstoffen, Triazetin, Weinsäureestern, Eugenol, Kampfer, Farbstoffen u. a. m. vermischt werden. (Chem. Engin. and the Works Chem., Band 10, S. 97.) S.

Brit. Patent Nr. 142806. Barrett Co, New-York. Synthetische Harze. Bei der Erzeugung von Harzen durch Polymerisieren von Kumaron, Inden und dergl. Bestandteilen von Solventnaphtha oder schweren Benzolen wird eine größere Gleichmäßigkeit der Produkte dadurch erzielt, daß man rohe Naphtha verschiedener Zusammensetzung mischt, besonders so, daß das Produkt etwa 30 Prozenz an Harz liefert. Ein hellgefärbtes Harz wird dadurch erhalten, daß Naphtha nach Entfernung der Teersäuren durch Alkali und des Pyridins durch Säure einer vorgängigen Polymerisation durch Schwefelsäure, z. B 0.1—0,5 Proz. Schwefelsäure von 60—66° B. unterworfen wird. Dadurch werden dunkelfarbige Bestandteile entfernt. Es wird neutralisiert und destilliert und das Oel nun der Hauptpolymerisierung mit Schwefelsäure, 1—3 Prozent Schwefelsäure von etwa 62° B unterworfen. Die verbrauchte Säure und der Teer werden von dem harzhaltigen Oel in einem Absetzbehälter geschieden, das Oel wird mit Alkali neutralisiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum destilliert. Endgültige Destillation unter Einführung überhitzten Wasserdampfes entfernt Naphthalin und schwere Oele und liefert ein hartes Harz. Zeichnung. S.

Brit. Patent Nr. 143185. M. Melamid, Freiburg i. Breisgau. Synthetische Harze. Harzartige Verbindungen werden erhalten, wenn man Phenolalkohole mit aromatischen Sulfochloriden reagieren läßt, die Oxy- oder Karboxylgruppen oder beides enthalten. Mischungen von zwei oder mehr solcher Sulfochloride können verwendet werden. Die Reaktion wird ausgeführt in Gegenwart von Alkali, besonders in geringem Ueberschuß. S.

Brit. Patent Nr. 143187. M. Melamid, Freiburg i. Breisgau. Synthetische Harze. Die harzartigen Kondensationsprodukte aus Phenolalkoholen und aromatischen Sulfochloriden (vergl. vorstehendes Patent) werden im Vakuum erhitzt. vorzugsweise über 100° C. Sie werden dadurch hart und transparent. S.

Brit. Patent Nr. 144604. Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann, Elsaß. Borneol. Man erhitzt Pinen mit Tetrachlorphthalsäure und hydrolysiert den erhaltenen Dibornylester. S.

Brit. Patent Nr. 144617. Röhm und Haas Co., Philadelphia. Synthetische Gerbstoffe. Methylendisulfokresotinsäureverbindungen werden erhalten durch Behandeln von Sulfokresotinsäure mit Formaldehyd. Es wird beispielsweise m-Kresotinsäure mit Schwefelsäure erhitzt, die Mischung wird abgekühlt, Formaldehydlösung wird zugesetzt und es wird gerührt und zum Schluß mit Alkali neutralisiert. Das Produkt wird als Lösung, Paste oder Pulver gewonnen. S.

Amerikan. Patent Nr. 1327933. J. H. Young. (Aspromet Co. Pittsburgh, Pa.) Ueberzugsmasse aus Viskose. Man setzt der Viskose Seife zu, um ihre Oberflächenspannung herabzusetzen, sie leichter verteilbar und besser haftend zu machen. S.

Amerikan. Patent Nr. 1329386. J. C. Emhardt. (E. I du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.) Feuerfeste Pyroxylinmischung. Sie besteht aus Pyroxylin und Ammoniummagnesiumphosphat. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 327704 vom 6. Oktober 1917. Deutsche Conservierungsgesellschaft m. b. H. in Berlin-Marienfelde. Verfahren zur Veredelung von als Harzersatz dienenden technischen Gemischen von Chlornaphthalinen. Das unter dem Namen „Perna" in den Handel gebrachte Produkt besteht im wesentlichen aus einem technischen Gemisch von Chlornaphthalinen und besitzt in hervorragendem Maße alle Eigenschaften, die es zum Ersatz von Harzen u. dgl. geeignet machen. Bei verhältnismäßig geringer Erwärmung aber gibt die Masse Dämpfe ab, die sehr unangenehme Hautausschläge bei den Arbeitern hervorrufen. Dies soll dadurch vermieden werden, daß man durch die geschmolzene und auf 215° erhitzte Masse einen Luftstrom oder ein neutrales Gas leitet zwecks Fortführung der niedrig siedenden gesundheitsschädlichen Bestandteile. K.

D. R. P. Nr. 328692 vom 9. Dezember 1917. Zusatz zum Patent Nr. 325246. Luftfahrzeugbau Schütte-Lanz in Mannheim-Rheinau. Verfahren zur Herstellung von in der Kälte flüssig bleibendem Knochen- oder Lederleim. Der nach dem Hauptpatent hergestellte, in der Kälte flüssig bleibende Tierleim läßt sich nach dem Erstarren bezw. Trocknen erneut mit Wasser lösen. Dieser Uebelstand wird behoben durch einen Zusatz von Formaldehyd und Alaun, welcher Zusatz den einmal getrockneten Leim gegen erneutes Auflösen im Wasser schützt. Eine gewöhnliche Leimlösung wird bereits durch Zusatz von einigen Tropfen Formalin koaguliert. Dies ist jedoch nicht der Fall bei einem Leim mit einem Zusatz von Ameisensäure oder einem Salz derselben; vielmehr bleibt ein solcher Leim mehrere Tage gebrauchsfähig. Nach dem Verfahren werden 400 Teilen einer Leimlösung mit Ameisensäuregehalt annähernd 8 Teile Formaldehyd und 8 Teile Alaunlösung zugesetzt. K.

D. R. P. Nr. 328881 vom 31. Juli 1918. Hubert Haselberger in Spital am Pyhrn, Ob.-Oesterr. Verfahren zur Herstellung eines Adhäsionsmittels für Riemen. Die Erfindung bezweckt, ein Riemenadhäsionsmittel ohne besonderen Fettzusatz zu schaffen, welches weder den Riemen schädlich beeinflußt, noch die Lauffläche der Triebscheibe schädigt. Es wird zur Herstellung der Streichmasse der bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf von vergorenen Flüssigkeiten oder Stoffen verbleibende Rückstand herangezogen. Obwohl an sich jeder Rückstand des erwähnten Arbeitsverfahrens bei geeigneter Anpassung an den Zweck verwendbar ist, empfiehlt es sich, solche Rückstände zu wählen, die außer der Wasserlöslichkeit sich in eine sirupartige Konsistenz bringen lassen und neben salzartigen Stoffen, unter anderen verschiedene Zuckerarten, noch mehr Karamelisierungsprodukte, Dextrine, Schleimstoffe und geringe Mengen Glyzerin enthalten, sowie noch andere hygroskopisch wirkende Bestandteile, wie Polyglyzerin, Verbindungen der Milchsäure usw. enthalten. Als insbesondere geeignet haben sich die unter den Bezeichnungen „Fermentolpeche" oder „Protolpech" im Handel erhältlichen Destillationsrückstände erwiesen. Zur Herstellung der Masse genügt es, den Rückständen der erwähnten Art die erforderliche sirupähnliche Konsistenz zu geben und vorsichtshalber ein Rostschutzmittel, wie Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat, Kalkmilch usw. zuzusetzen. Beispiel: Der pechähnliche Rückstand wird in möglichst zerkleinerter Form in wenig kaltem oder besser, wegen der rascheren Auflösung, in warmem oder heißem Wasser aufgelöst. Dieser Lösung wird eine geringe Menge einer Lösung des Rostschutzmittels, z. B. Natriumhydroxyd, zugesetzt. Sodann wird unter ständigem Umrühren die Lösung so lange eingedampft, bis sie die erforderliche sirupartige Konsistenz erhält. Um die zum Eindampfen erforderliche Brennstoffmenge zu verringern, kann durch Anwendung von Naßmühlen aus dem Ausgangsstoff ein Brei gewonnen werden, welcher nach Zusatz des Rostschutzmittels zum Eindampfen einen wesentlich geringeren Zeitraum erfordert; sohin ergibt sich hierbei ein geringerer Brennstoffbedarf. K.

D. R. P. Nr. 328882 vom 27. August 1920. Marcel Melliand in Mannheim. Schuhwichse aus Natronzellstofflauge, Sulfitzellstoffablauge und Farbstoff. Die Erfindung bezieht sich auf die bekannten Schuhwichsen aus Natronzellstofflauge, Sulfitzellstoffablauge und Farbstoff, der nach der Erfindung Chlormagnesium zugesetzt ist. Das Chlormagnesium ersetzt hierbei das Fett, indem es infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften das Austrocknen der Wichse verhindert und gleichzeitig eine wesentliche Verbilligung der Wichse bedeutet, da Chlormagnesium erheblich

billiger ist als Fett. Das Mischen erfolgt bei niederer Temperatur. Die erforderliche Konsistenz erzielt man durch Zusatz von Pflanzenleim. Haltbaren Glanz erzielt man durch an sich bekannten Zusatz von Vaseline oder Vaselinöl. Beispiel: 15 Teile Sulfitzellstoffablauge, technisch kalk-, eisen- und säurefrei, oder 15 Teile Natronzellstoffextrakt werden mit 5 Teilen Chlormagnesium durch Mischen bei niederer Temperatur vereinigt, dann mit Farbstoffen, Vaselinöl oder Vaseline vermischt und zuletzt mit Pflanzenleim bis zur erforderlichen Konsistenz aufgefüllt. K.

D. R. P. Nr. 329365 vom 2. März 1920. Erich Rahardt in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer Parkettreinigungsmasse. Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Masse, die hauptsächlich für die Reinigung von Parkettfußboden und Linoleumbelag in Betracht kommt. Den bekannten Massen dieser Art gegenüber besitzt sie Vorteile nach verschiedenen Richtungen hin, insbesondere greift sie den Parkettfußboden weniger stark an und bewirkt auch keine Veränderung der Farbe des Holzes. Die damit behandelten Fußböden werden also nicht wie bei der Mehrzahl der bisher verwendeten Massen dunkler. Der Fußboden behält vielmehr seine ursprüngliche Farbe, wird an seiner Oberfläche nicht schmierig und besitzt trotzdem die Geschmeidigkeit, die das charakteristische Merkmal von sachgemäß behandelten Parkettfußböden ist. Die Parkettreinigungsmasse gemäß der Erfindung wird durch Vermischen der folgenden Bestandteile hergestellt: Fußbodenöl, Paradichlorbenzol, kalzinierte Soda, Natronlauge, Terpentin, Trichloräthylen, Salmiakgeist, Amylazetat und Wasser. Als Fußbodenöl ist jedes der im Handel käuflichen derartigen Oele verwendbar, also sowohl Fußbodenöle, die nur aus Mineralöl bestehen, als auch solche, die neben Mineralöl noch vegetabilische Oele enthalten, An Stelle von Terpentin können auch Terpentinersatzmittel verwendet werden. Es kann jedoch Terpentin auch gänzlich fortgelassen werden und an seiner Stelle eine entsprechend große Menge von Trichloräthylen zur Verwendung gelangen. Trichloräthylen kann gegebenenfalls durch Benzin, Amylazetat durch Formaldehyd ersetzt werden. Beispiel: 10 kg Fußbodenöl, 5 kg Paradichlorbenzol, 5 kg kalzinierte Soda, 5 kg Natronlauge, 10 kg Terpentin, 5 kg Trichloräthylen, 5 kg Salmiakgeist, 5 kg Amylazetat, 50 kg Wasser. K.

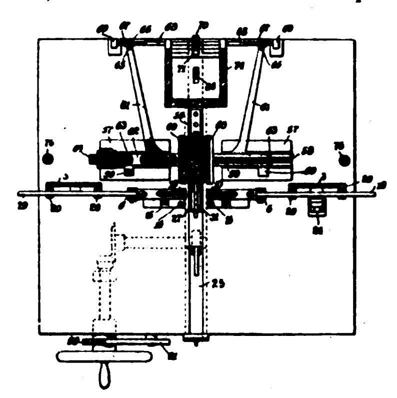
Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39)

D. R. P. Nr. 326819 vom 20. Februar 1917. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von weichen und elastischen Vulkanisaten. Ein Zusatz von Antimonpentoxyd zu Rohkautschuk, Regeneraten oder künstlichen Kautschukarten wirkt vulkanisationsbeschleunigend und farbstoffbildend. Man gelangt direkt zu roten Vulkanisaten, die zum Unterschied von den aus Goldschwefel, Japanrot usw. erhaltenen, größere Weichheit und Dehnbarkeit, Elastizität und Festigkeit aufweisen. Fr.

D. R. P. Nr. 327366, Kl. 39a. Gustav Huhn in Berlin. Verfahren zum Pressen von festen Stücken aus Torffasern. Das Verfahren besteht darin, daß man auf die Innenfläche der Form, ehe das Preßgut eingefüllt wird, und auf die Oberfläche des eingefüllten Gutes Drahtnetze, Drähte, Stäbe von Metall o. dgl. legt. Das Preßgut wird dann in geschlossenen hydraulischen Pressen behandelt. Die Drahtnetze o. dgl. drücken in den Faserstoff ein und bringen ihn in Kanäle, so daß die Luft bei der Aufhebung des Druckes bestimmte Wege zum Eindringen in das Innere des Preßgutes findet. Beim Aufheben des Druckes dehnt sich das Preßgut aus, und die Luft kann in die durch die Zwischenlage erhaltenen Kanäle eintreten. Da diese Kanäle in bestimmter Weise verteilt sind, so findet eine regelmäßige Verteilung der Luft statt, und ein gleichmäßig gelockertes Gefüge wird geschaffen. H.

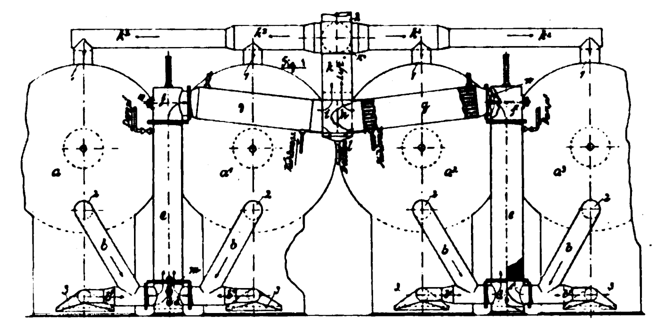
D. R. P. Nr. 327575, Kl. 39a. H. Otto Traun's Forschungslaboratorium G. m. b. H. in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Knöpfen und anderen Gegenständen aus Holz, Pappe oder ihren Abfällen. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Knöpfen und anderen Gegenständen aus Holz, Pappe oder ihren Abfällen, bei dem imprägnierte Holz-, Zellstoff- u. dgl. Rohlinge nach völligem oder nahezu völligem Eintrocknen kalt in den fertigen Knopfformen (oder auch zu Scheiben) geformt werden, und besteht darin, daß die so erhaltenen Knöpfe bei Atmosphären- oder größerem Druck in einem geschlossenen Gefäß auf 100 bis 150° C erhitzt werden, dann schließlich in einer genügend starken Tablettmaschine mittels kurzer, kräftiger Druckeinwirkung einer Endpressung unterworfen werden, wodurch nicht nur genügend Festigkeit, sondern auch ein hoher Glanz erzielt werden kann. Durch Erhitzen der vorgeformten Knöpfe in besonderen Oefen bis zum Weichwerden des Klebstoffes (Kasein, Phenolkondensationsprodukte, Kautschuk, Zelluloid, Zellulose, Viskose, Leimsubstanzen, Harze usw.) kann ein gleichmäßiges Durchwärmen der Preßlinge erzielt werden, das nötig ist, um den Druck nur kurze Zeit einwirken zu lassen, damit ein Knopf mit glatter polierter Fläche erhalten wird. H.

D. R. P. Nr. 327576, Kl. 39a. William Wanganshy in College Point, New York, V. St. A. Maschine zum Herstellen von Hohlgefäßen aus Hartgummi. Die Maschine dient zur Herstellung von Akkumulatorenkästen aus Hartgummi. Hierbei wird eine Hartgummiplatte um einen Kernkörper herumgefaltet und das so erhaltene Gefäß zugleich mit einer oben auf den Kernkörper aufgelegten Bodenplatte von allen Seiten gegen den Kernkörper gepreßt. Die benutzten Hartgummiplatten sind in der erforderlichen Weise mit Zinnfolie belegt, so daß der geformte Kasten in einen Vulkanisierkessel gebracht werden kann. Der Kernkörper C wird auf einen Schlitten aufgesetzt, der in einer Führung 25 verschoben werden kann, er trägt auf seiner oberen Fläche die Bodenplatte des Hartgummigefäßes, die auf der Innenseite mit Rippen versehen ist, welche in Nuten des Kernkörpers liegen. Die Hartgummiplatte für die Seitenwände wird auf einstellbare Führungen gestellt und erstreckt sich derart quer über die Bahn 25, daß der Kernkörper bei der Verschiebung auf die Mitte der Hartgummiplatte trifft. Bei Weiterverschiebung des Kernkörpers kommt die Hartgummiplatte mit zwei vertikal angeordneten Walzen 10 in Berührung, welche sich in einer solchen Entfernung voneinander befinden, daß der Kernkörper zwischen ihnen hindurchtreten kann, wobei die Walzen ein Umfalten der Hartgummiplatte um die Seitenwände des Kernkörpers bewirken.



Die Hartgummiplatte wird hierbei in der Mitte, wo sie am Kernkörper anliegt, durch ein Druckstück 50 unterstützt. Nach dem seitlichen Umfalten wird das Druckstück des Tragschlittens für den Kernkörper zurückgezogen, so daß die vordere Seite des Körpers freiliegt. Durch Vorschieben der Walzen 10 von links nach rechts und umgekehrt erfolgt nunmehr das Umfalten der noch über den Kernkörper vorstehenden Teile der Hartgummiplatte über die vordere Fläche des Kernkörpers, wobei die Plattenränder zusammenstoßen. Sodann wird der Hartgummi durch Druckplatten 60 von den Seiten, 50 von hinten und 27 von vorn, sowie ein weiteres Druckstück von oben gegen den Kernkörper gepreßt, damit er überall gut anliegt. Der Kernkörper mit dem geformten Gefäß wird endlich in einen Vulkanisierkessel gebracht, wo die Vulkanisation des Hartgummis stattfindet, hiernach wird der Kern aus dem fertigen Gefäß entfernt. H.

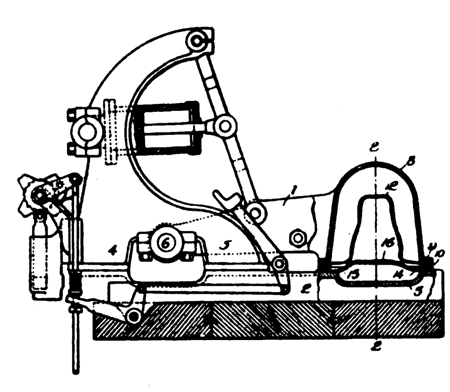
D. R. P. Nr. 328292, Kl. 39a. Paul Franke in Leipzig. Einrichtung zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln für Tauch- und andere Apparate zur Herstellung von Gummiwaren. Die Tauchapparate a, a^1, a^2, a^3 haben, wie bekannt, bei 1 den Luftzutritt in den Formenraum bezw. Trockenraum und bei 2 den Austritt das Gasgemisches. Neu kommt hinzu ein zweiter Austritt für das Gasgemisch im Lösungswagenraum bei 3 in der Nähe des Bodens. An diese Austrittsöffnungen 2 und 3 schließen sich die Ableitungsrohre b, b^1 an, die anderseits in die kreuzförmigen, heizbaren, im Innern durch eine Scheidewand c getrennten Fußstücke d münden. Auf letzteren sitzen lotrecht die nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden, mit Dampf zu heizenden Lufterhitzer e, deren Dampfraum mit dem des Fußstückes d durch Rohrleitung m verbunden ist. An die auf dem Lufterhitzer e sitzenden Winkelkopfstücke f, in welchen zur Unterstützung des Auftriebes ein Ventilator n eingebaut werden kann, schließen sich zwecks sofortigen Niederschlagens der vorher auf entsprechende Temperatur gebrachten, im Luftgemisch sich befindlichen Lösungsmittelgase, die zur Wagerechten etwas geneigten, mit kegeligem Kopf versehenen Oberflächenkühler g an. Diese letzteren lagern anderseits im Rohrkreuzstück i, welches ebenfalls durch eine Scheidewand h getrennt ist, damit die abströmende Luft keine Wirbelung durch Zusammenprallen hervorrufen kann. Die am Kreuzstück i sich anschließende Rohrleitung k mit Wechselklappe k^1 führt die freigewordene Luft entweder ins Freie ab oder durch die Rohrleitung k^2 zurück zu den Lufteintrittsöffnungen 1 der Tauchapparate a, a^1, a^2, a^3. Das niedergeschlagene und wiedergewonnene Lösungsmittel selbst läuft durch das unten am Kreuzstück i angebrachte Rohr 1 ab, um weitere Verwendung zu finden. Es können mehr als zwei Tauch- oder andere Apparate an eine Rückgewinnungsanlage angeschlossen werden. H.



D. R. P. Nr. 328545, Kl. 39a. Boston Rubber Shoe Company in Malden, Mass., V. St. A. Aus einer unter Druck gesetzten Membrane bestehende Vorrichtung zum Vorbereiten von Gummischuhwerk für das Vulkani-



sieren. Auf einer Unterlage oder einem Tisch 1 ist eine Fundamentplatte 2 zweckmäßig aus Metall befestigt, die nahe einem Ende eine Vertiefung 3 von solcher Länge und Breite besitzt, die dem größtmöglichen zu behandelnden Schuhwerk entspricht. In einem von Füßen 4 und 5 getragenen Lager ruht drehbar eine Welle 6, welche an einem Ende einen Arm 7 trägt, an dessen anderem Ende eine Haube oder Kappe 8 angebracht ist, die so gestaltet ist, daß sie mit ihrer unteren Oeffnung der Vertiefung 3 entspricht und diese überdeckt, wenn der Arm 7 seine untere Lage einnimmt. Die Haube 8 ist mit einem Randflansch 9 versehen und wirkt zusammen mit einem Klemmring 10, der dazu dient, den Rand einer schmiegsamen Membrane 12 aus Kautschuk oder anderem Stoff gegne den Flansch 9 festzuklemmen. Die Membrane 12 besitzt annähernd die Umrißform des oberen Teiles des Schuhwerks, der in die Haube 8 hineinragt.



Eine ähnliche Membrane 13 wird in der Vertiefung 3 der Fundamentplatte und zwar mit Hilfe des Klemmringes 14 befestigt. Die untere Membrane 13 besitzt einen um ein geringes erhöhten Mittelteil entsprechend der Gestaltung der Sohle und ferner eine Querrippe 16, die in die Wölbung des aufgelegten, auf dem Leisten sitzenden Schuhes hineinragt. In der Haube 8 und in der Vertiefung 13 sind Kanäle vorgesehen, um das gasförmige oder flüssige Druckmittel zuzuführen, das gegen die äußere Fläche der Membranen 12 und 13 einwirken soll, um diese gegen das Schuhwerk zu drücken. Da beide Membranen schmiegsam sind, so passen sie sich selbsttätig der Umrißform des ganzen Schuhwerks an. Durch den fortgesetzten Druck wird die Membrane dicht um das Schuhwerk so kräftig angelegt, daß der ganze Schuhstoff im Oberteil und in der Sohle fest und gleichmäßig zusammengedrückt wird. Der Druck wird so lange aufrecht erhalten, bis die Schichten sich zu einer festen und dauernden glatten Masse zusammunziehen. H.

D. R. P. Nr. 329255, Kl. 39a. Karl Köhler in Hannover. Mit weichem Ueberzug versehener Schlauchdorn für Gummiringschneidmaschinen. Gemäß der Erfindung ist der Dorn mit Balata oder Guttapercha bezogen. Infolge der lederartigen weichen Beschaffenheit der Balata oder Gutta werden die Messer geschont, außerdem behält die Ueberzugsmasse stets ihren Wert, weil Balata oder Guttapercha unvulkanisiert verarbeitet werden, und sich daher immer wieder verwenden lassen. H.

Technische Notizen.

Rezepte zur Herstellung irisierenden Papieres. Von O. Parkert. (Nachdruck verboten.) Nach Bersch wird zu diesem Zwecke ein festes Papier mit glänzendem Ueberzuge längere Zeit auf einer Lösung von Blei oder Wismutsalzen schwimmen gelassen. Sodann hebt man es vorsichtig empor, läßt es trocknen und setzt es der Einwirkung verdünnten Schwefelwasserstoffgases aus. Zuletzt gibt man dem Papier einen Schutzüberzug aus Kollodium oder Spritzlack. Nach einem anderen Rezept löst man 1 Teil Bleizucker in 5 Teilen kochendem Wasser und vermischt die Flüssigkeit mit einer weiteren Lösung von 1 Teil arabischem Gummi in 3 Teilen Wasser. Mit dieser erwärmten Flüssigkeit bestreicht man das Papier oder die daraus erzeugten Artikel. Nach dem Trocknen überzieht man die Flächen mit geschmolzenem Damarlack (1 Teil Damarharz gelöst in 6 Teilen Petroleumäther). In Frankreich hat man in der Herstellung von irisierenden Machewaren eine besondere Praxis erlangt. Das Arbeitsverfahren wird in mehreren Arbeitsgängen ausgeführt und zwar wie folgt: Zunächst wird das Papier durch eine Isolierschicht imprägniert. Dies geschieht durch Tränkung mittels Zapon, Kollodium oder Eiweiß. Wendet man Gelatine an, so wird in der Regel die Ueberzugsschicht noch durch Formaldehydbäder gehärtet. Das so behandelte Papier wird sodann mit einer Lösung, bestehend aus 10 Prozent Gelatine und 1 Prozent Bromammonium getränkt. Ist diese Ueberzugsschicht eingetrocknet, so taucht man die Papiererzeugnisse in eine Gelatinelösung, welche 1 Prozent Silbernitrat gelöst enthält. Auch hier wird die auf diese Weise erreichte irisierende Schicht durch einen Schutzüberzug mit Kollodium gesichert.

Ein einfaches Bleichmittel für Knochen. Von O. Parkert. (Nachdruck verboten.) Phosphorige Säure kann auch als Bleichmittel für Knochen oder die daraus hergestellten Gegenstände benützt werden. Die nach dem Entfetten mittels Benzin wieder getrockneten Knochen werden eine Zeit lang in eine 1 prozentige wässerige Lösung von phosphoriger Säure gelegt, gewaschen und getrocknet, worauf sie eine schöne weiße Farbe annehmen und ein elfenbeinartiges Aussehen zeigen.

Zur Herstellung des sogenannten Hornpapieres. Von O. Parkert. (Nachdruck verboten.) In neuerer Zeit, wo der Kunststofferzeugung im ganzen großen mehr Interesse entgegengebracht wird, mehren sich auch die Versuche, Papier zur besonderen Imprägnierung hornähnlich zu gestalten. Es sind tatsächlich auf diesem Gebiete auch mannigfache beachtenswerte Vorschläge gemacht worden, doch möchten wir an ein in Böhmen bei der Dosenfabrikation angewandtes altes Verfahren erinnern, das zufriedenstellende Resultate zeitigte. Man nahm zu diesem Zwecke billiges schwaches Kartonpapier, bestrich dasselbe mit einer nicht zu dicken Kaseinlösung und ließ die auf diese Weise verbundenen Bögen durch auf 80—100 Grad erhitzte Stahlwalzen gehen. Dann wiederholte man diese Arbeit nochmals und setzte sie so lange fort, bis man ein Kartonpapier gewünschter Stärke erhielt, das eine hornähnliche Beschaffenheit zeigte. Es hat sich nun ergeben, daß derartige Papiere, wenn sie zum Abschluß mit einer Phenolharzlösung behandelt bezw. imprägniert werden, sich zur Herstellung von Kämmen, Knöpfen und ähnlichen Industrieartikeln vorzüglich eignen, jede gewünschte Beizfärbung leicht annehmen und sich auch schleifen und polieren lassen.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

39b, 4. D. 30980. Dubois & Kaufmann, Chemische Fabrik, Rheinau bei Mannheim. Verfahren zur Herstellung farbiger Faktis. 5. VI. 14.

23c, 1. T. 22386. Richard Tralls, Frohnau b. Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Schmierstoffes. 21. XI. 18.

23c, 2. B. 89664. Dr. Hermann Borck, Berlin. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder mit Wasser emulgierbaren Oelen, Fetten, Teerölen, Mineralölen o. dgl. 9. V. 19.

28a, 10. St. 32265. Dr. Johann Joseph Stöckly, Berlin. Verfahren zum Härten von Lackleder. 8. VIII. 19.

12g, 1. T. 22229. H. Otto Trauns Forschungslaboratorium G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Dispersoiden aus festen Kolloidmassen und von Gegenständen aller Art aus diesen. 29. VIII. 18.

8k, 1. Z. 11159. Fritz Zippel, Fürstenwalde, Spree. Verfahren zur Entfernung von Azetatzellulose und Nitrozellulose aus Geweben. 9. X. 19.

Erteilungen:

22g, 3. 329004. Jean Wingen, Maastricht, Niederl. Verfahren zur Herstellung eines schnell trocknenden und erhärtenden Deckmittels für die Zwecke der Malerei, Anstreicherei und Lackiererei. 20. XII. 18.

22g. 5. 328881. Hubert Haselberger, Spital am Pyhrn, O.-Oesterr. Verfahren zur Herstellung eines Adhäsionsmittels für Riemen. 31. VII. 18.

22g, 5. 328882. Marcel Melliand, Mannheim. Schuhwichse aus Natronzellstofflauge, Sulfitzellstoffablauge und Farbstoff. 27. VIII. 18.

22h, 1. 329186. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zum Bleichen von Harzen. 21. XII. 19.

39b, 1. 329171. Akkumulatoren-Fabrik Akt.-Ges., Berlin. Verfahren zur Vorbehandlung von solchen im Handel befindlichen künstlichen Kautschuksorten, die sich infolge zu geringer Klebrigkeit und Elastizität auf der Walze nur schwer verarbeiten lassen. 3. I. 17.

8a, 27. 329291. Val. Mehler, Segeltuchweberei Akt.-Ges., Fulda, Bez. Kassel. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben. 23. IV. 16.

8b, 10. 329477. Michel Bongartz, M.-Gladbach. Vorrichtung zur selbsttätigen Einstellung des Einführfeldes für Gewebespannmaschinen. 16. XII. 19

12o, 5. 331694. Dr. Alfred Koch, Göttingen. Verfahren für Gewinnung von Glyzerin durch Gärung. 20. XI. 17.

22g, 3. 331870. Oskar Nagel, Pinneberg. Verfahren zum Löslichmachen von in den festen Aggregatzustand überführten Glyzeriden aliphatischer Säuren. 9. III. 20.

22g, 10. 301783 „K". Dr. Rudolf Plönnis, Berlin-Wilmersdorf. Wasserfeste Anstrichfarben, umgeschrieben auf Dr. Plönnis & Co., Berlin-Friedenau. 17. IX. 16.

8i, 5. 331892. Karl Burkardt, Frankfurt a. M. Verfahren zur Erzeugung eines Reinigungsmittels für Tapeten, Zimmerdecken usw. 30. X. 19.

Gebrauchsmuster:

28b. 757779. Ledermanufaktur Lina Zimmermann, Ehrenfriedersdorf. Stanzmesser mit Gummieinlagen zur Betätigung des Auswerfers. 28. X. 20.

39a. 757715. Mitteldeutsche Gummiwarenfabrik Louis Peter A.-G., Frankfurt a. M. Vulkanisiervorrichtung. 10. IV. 20.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Otto Grub in München. Druck von Kastner & Callwey, München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin). Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. **O. Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. **W. Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von **Dr. Richard Escales,** (München)

2. Januarheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen österr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15: für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag. München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26. | **11. Jahrg. Nr. 2**

INHALT:

Firnisse für Ledertuch.

Von Ingenieur Gustav Durst.

Ueber die Ledertuch-und Wachstuch-Fabrikation ist in der Fachliteratur bisher sehr wenig bekannt geworden. Was herauskam, waren einige Einzelheiten über die sehr einfachen mechanischen Vorgänge beim Herstellen der entsprechenden Firnisse, Farbmischungen und Lacke, sowie über die Auftragmethoden, die sich an die in der Textilindustrie gebräuchlichen anschließen. Die Industrie selbst ist auch auf rein erfahrungsmäßigem Weg entstanden und erst in letzter Zeit sind akademisch gebildete Kräfte auf diesem Gebiet zu praktischer Tätigkeit gelangt, so daß es möglich ist, die technischen Probleme, die diese wie jede andere Industrie aufweist, wenigstens klar herauszuschälen. Einen kleinen Beitrag hiezu sollen die folgenden Zeilen bieten.

Das Hauptmaterial für Ledertuch und Wachstuch sind, abgesehen vom Grundgewebe, Leinölfirnis oder Oellacke mit entsprchendem Bindemittel. Das Haupterfordernis bei der fertigen Ware ist, daß die Deckschichte bei allem Biegen, Falten, Brechen und Nähen unversehrt bleibt und gleichzeitig gut wasserabstoßend ist, also durch Wasser nicht zerstört wird. Es sind dies dieselben Eigenschaften, die auch gutes, weiches Leder besitzen soll. Häute aus Firnis und Bindemittel sind ausreichend wasserbeständig und wasserabstoßend, es ist daher die Biegsamkeit und Elastizität der Firnischicht die Haupteigenschaft, die auf das höchste gesteigert werden muß. Auf Grund verschiedener Eigentümlichkeiten der Produktion werden weiterhin folgende Eigenschaften von dem Firnis verlangt: Nach dem Streichen wird die Ware in Beutel von mehreren Metern Länge gehängt; damit nun die Anstrichmasse in die unteren Falten nicht hinunterrinnt, ist eine gewisse Dicke des Firnisses notwendig. Um aus der Anlage die größte Erzeugungsmöglichkeit herauszuholen, sucht man weiters, die Ware in möglichst kurzer Zeit zu trocknen. In Friedenszeit wurde meist über Nacht getrocknet, an einem Tag gestrichen, am nächsten Tag ausgezogen. Wir können zusammenfassen, daß an den Firnis einerseits die Anforderung einer ziemlichen Konsistenz und andererseits schnellste Trockenfähigkeit bei größter Elastizität der zurückbleibenden Linoxynschichte gestellt werden.

Die bisherige theoretische Untersuchung der Firniserzeugung bezweckt meist, den Einfluß der verschiedensten Faktoren auf die Trocknungsfähigkeit der Firnisse zu bestimmen. Es wurde insbesondere der Einfluß der Sikkative, der Kochtemperatur, der Dauer und Art der Erhitzung und ob mit oder ohne Luftzutritt untersucht, fast ausschließlich mit Rücksicht auf die Trockenfähigkeit. Ueber das Eindicken ist bekannt, daß durch höheres und länger andauerndes Erhitzen dickere Firnisse erhalten werden. Ueber die Faktoren, die die Elastizität der trockenen Linoxynschichte beeinflussen, liegt nur wenig Material vor. Die Praxis arbeitet ausschließlich mit bei höheren Temperaturen längere Zeit eingedickten Firnissen, wobei Sikkative aller Art verwendet werden, Blei-, Mangan-und Kobalttrockner. Alle diese Verbindungen werden meist in Form der Oxyde verwendet, Blei also als Glätte oder Mennige, Mangan als Braunstein usw. Dies ist allein vom Standpunkt des Trocknens und Verdickens aus zweifellos die für die Wachstuchfabrikation geeigneteste Firniserzeugung. Die übrigen sonst in neuerer Zeit verwendeten Sikkative, wie harzsaure und leinölsaure Salze, würden keinerlei Vorteile bieten; da ohnedies bei hoher Temperatur eingedickt werden muß, sind die Oxyde ebenso gut löslich wie die vorgenannten Trockner und stellen sich im Preis wesentlich billiger.

Es hat demnach den Anschein, als ob bereits die empirischen Verfahren das Beste und Billigste erreicht hätten, doch einige neuere Verfahren schlagen nun dennoch andere Wege ein. Sie dicken wohl bei hoher Temperatur ein, setzen jedoch den Trockner erst bei niedriger

Temperatur zu und erzielen hierdurch zweifellos eine Verbesserung in der Qualität der Ware. Die Güte von Ledertuch wird derart geprüft, daß man die Ware mehrfach zusammenlegt und dann mit den Fingern kräftig zusammendrückt. Die mehrfach gefalteten Stellen dürfen auch unter Druck kein Reißen der Deckschichte erkennen lassen. Das ist sehr leicht zu beobachten, da die Deckschichte meist dunkel gefärbt ist und auch aus kleinen Sprüngen das Gewebe weiß hervorleuchtet. Ueberdies hat die Deckschichte meist genügend Zusammenhang, so daß sich kleine Sprünge schnell vergrößern. Ansonsten hat die Praxis keine wesentlichen Unterschiede in der Blastizität ergeben, gleichgültig, ob Blei, Mangan oder Kobalt als Trockner verwendet wurden. Es werden daher häufig Gemische der verschiedenen Sikkative gebraucht. Ebenso ist es möglich, den Firnis mit jedem Sikkativ in jeder beliebigen Dicke herzustellen. Das Hauptproblem, auf das ich hinweisen wollte, ist die Frage, ob bei höheren Temperaturen eingedickt und hierauf bei niedrigeren Temperaturen mit Trocknern versehene Firnisse elastischere Schichten geben, als solche, die direkt mit den Trocknern bei höherer Temperatur gekocht wurden. Diese Frage wäre auch für die gesamte übrige Leinöl verarbeitende Industrie von größter Wichtigkeit, da bekanntlich auch bei allen übrigen Verwendungszwecken die Elastizität der Firnisschichte eine der Haupteigenschaften ist durch die die Haltbarkeit von Anstrichen u. dgl. gewährleistet wird.

Neuere plastische Massen.

Von Dr. S. Halen.

Ueberschauen wir die uns z. Zt. zugängliche Patentliteratur der letzten fünf Jahre, so wird man feststellen, daß auch auf dem Gebiete der Herstellung plastischer Massen eine ganze Reihe von Neuerungen zu verzeichnen sind.

Technisch wertvolle Produkte, die je nach den Arbeitsbedingungen bei ihrer Herstellung verschiedene Eigenschaften aufweisen, entstehen nach dem D. R. P Nr. 281687 vom 4 April 1913 (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.) durch Polymerisierung organischer Vinylester mit oder ohne Zusatzstoffe infolge Belichtung, Erhitzung oder dgl. Läßt man die Polymerisation in einer geeigneten Form vor sich gehen, so erzielt man direkt den Formen entsprechende Gegenstände.

Durch Erweichen und folgendes Erstarrenlassen oder durch Lösen und folgendes Verdampfen des Lösungsmittels ist man gleichfalls in der Lage, beliebig gestaltete Formstücke aus den ursprünglich erhaltenen Produkten herzustellen. Durch Erwärmen hergestellte Produkte lassen sich nach der Erweichung kneten, walzen, komprimieren, in Faden ziehen, mit Zusatzstoffen mischen, zu Platten oder Films auswalzen oder durch Pressen auf Knöpfe, Haarschmuck usw. verarbeiten. Aus solchen Massen hergestellte Formteile kann man durch Bestreichen mit Azeton, Epichlorhydrin oder den betreffenden Vinylestern selbst polieren und aneinanderkitten. Löst man die Produkte, so erhält man Lacke zum Ueberziehen von Gegenständen. Zur Verwendung in diesem Verfahren eignen sich Essigsäurevinylester, Chloressigsäurevinylester usw.

Später (D R. P. Nr. 281688 vom 2. April 1914) stellte es sich heraus, daß die Polymerisation der Vinylester sich durch katalytisch wirkende Substanzen (organische Superoxyde, Ozonide, organische Säureanhydride in Verbindung mit Sauerstoff abgebenden Mitteln [Perborate, Perkarbonate] und Metalloxyde wie Silberoxyd) erheblich beschleunigen läßt. — Klare, opalisierende, feste plastische Massen gewinnt man nach dem D. R. P. Nr. 284214 vom 19 Februar 1914 durch Eindampfen einer Albuminlösung oder Blutserum mit Formaldehydlösung und Alkalisuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd und Erhitzen mit Phenol und Trioxymethylen bezw. Formaldehyd und Natriumsulfit bis zur Bildung einer festen Masse (Karl Hagendorf in Baufelde b. Fredersdorf a. d. Ostbahn und Dr. Adolf Breslauer in Berlin-Halensee).

Horn- und hartgummiartig sind die Massen, die Hans Blücher in Leipzig-Gohlis und Ernst Krause in Berlin-Steglitz durch Behandeln von Hefe (Trockenhefe) mit dampfförmigem, gelösten oder polymerisierten Formaldehyd, eventuellem Trocknen und Pressen unter Erwärmen erzielten (D. R. P. Nr. 302930 vom 20. Mai 1915). Auch Füllmittel können bei dem Verfahren Verwendung finden.

Ferner setzten die Genannten den Heferückständen bezw. der Hefe neben oder an Stelle von Aldehyden noch Teer beliebiger Herkunft, Teeröle und eventuell Pech oder Schwefel bezw. Gemische dieser beiden Stoffe zu (D. R. P. Nr. 302931 vom 4. November 1914).

Endlich setzten Blücher und Krause den aus Hefe, Formaldehyd und eventuell Eiweißstoffen, Phenolen, Oelen und Glyzerin bestehenden Ausgangsgemischen vor dem Erhitzen und Pressen Leim in einer solchen Menge zu, daß die gepreßten Stoffe nach dem Erkalten weich und biegsam bleiben. Auch können den Massen Gewebefasern, farbige Gewebe und Metallteile einverleibt werden (D. R. P. Nr. 314728 vom 20. November 1915).

Eine harzartige plastische Masse stellte Michael J. Callahan in Pittsfield (Mass.) dadurch her, daß er durch Einwirkenlassen eines mehrwertigen Alkohols (Glyzerin) auf ein Gemisch einer aromatischen, mehrbasischen Säure (Phtalsäure) oder Anhydrid und einer aliphatischen, zweibasischen Säure (Bernsteinsäure) ein Säureestergemisch erzeugte (Amerikanisches Patent Nr. 1108332).

Aus Holzstoff stellte Bohrmul Irotka in Berlin Gegenstände her, behandelte sie vor dem Trocknen ganz oder teilweise mit schneller erhärtenden Stoffen, wie Gips u. dgl. oder bettete sie in solche Stoffe ein. Diese letzteren bieten dem Rauhwerden oder Verziehen der Holzstoffgegenstände Widerstand. Zweckmäßig überzieht man sie vor dem Behandeln mit Gips mit einer neutralen Schicht (Fett, Schellack) (D. R. P. Nr. 283199 vom 11. Juli 1914).

Bau- und Isoliermaterial, sowie Gegenstände aller Art aus Holzstoff und Holzstoffkompositionen gewinnt Irotka dadurch in brauchbarer Form, daß er den nassen Holzstoff in rotierende Formen einläßt, das Wasser hauptsächlich durch Zentrifugalkraft daraus entfernt und den Wasserrest durch Verdampfen verjagt (D. R. P. Nr. 288320 vom 12. November 1914).

Ebenfalls Holz, und zwar in bestimmte Teilchen übergeführtes, wird nach dem Vorschlage von George Asa Henderson in St Albans (Amerikanisches Patent Nr. 1187314) mit einem Bindemittel gemischt und erhitzt. Auf diese Weise entsteht ein gleichmäßig dichtes und beständiges Material.

Die Herstellung sogenannter Vulkanfiber, die bekanntlich in der Behandlung von Zellulose mit Zinkchlorid besteht, hat Charles Almy in Wilmington dahin verbessert, daß er die aus dem genannten Material hergestellten Gegenstände mit nach und nach verdünnteren Zinkchloridlösungen behandelt, bis der Chlorgehalt des Produkts weniger als 1% der getrockneten Vulkanfiber ist. Dann wird Letzteres getrocknet und schließlich mit reinem Wasser gewaschen (Amerikanisches Patent Nr. 1191142).



Durch Zersetzung von Viskose (Zellulosexanthogenat) erhaltener und mit hygroskopischen Stoffen (Chlorkalzium usw.) versetzter Zellulose empfahl die Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges. in Radebeul b. Dresden Dichtungsringen auszustanzen (D. R. P. Nr. 296405 vom 14. April 1916).

Ferner verarbeiteten die Radium-Strombolitwerke Dr. Bantlin & Schmidt, A.-G. in Gräfenroda gemäß ihrer Erfindung, Zellulose nebst Harz, Paraffin und Montanwachs auf eine zur Herstellung von Furnieren, Schulwandtafeln, Kameras usw. geeigneten Masse (D R. P. Nr. 300370 vom 30. Januar 1916).

Papierbrei, Leim, Kreide, zerkleinertes Leder und gekochte Kartoffeln verarbeiteten Eugen Martin und Franz Martin in Meißen auf einen Steinnußersatz in der für die Papiermachéerzeugung gebräuchlichen Weise (D. R. P. Nr. 308643 vom 20. Januar 1916).

Aus Federn erzeugt Max Matthaey in Berlin plastische Massen, die als Gummi-, Galalith-, Zelluloidersatz usw. verwendbar sind, indem er sie zerkleinert, mit Wasser im Druckgefäß auf etwa 140—160° erhitzt, mit Schwefelsäure behandelt und mit Wasser auswäscht Die so erhaltene Masse ist entweder direkt oder nach erfolgtem Mahlen auf Platten, Stäbe oder dgl. verarbeitbar (D. R. P. Nr. 308755 vom 12. Dezember 1916).

Weiterhin gelang es Julius Hoch und Emanuel Dreifuß in Kaiserslautern, Blätter und Stengel verschiedener Torfmoose (besonders des kahnblätterigen Sphagnum cymbifolium) durch Zerreißen in einem Reißwolf und Behandeln der Stoffe in halbtrockenem Zustand mit Kaliumhydroxyd und einer schwachen Essigsäurelösung in elastische künstliche Schwämme überzuführen (D. R. P. Nr. 315185 vom 8. Februar 1918).

Ferner gewinnt William T. Bonner in Washington plastische Stoffe dadurch, daß er Zellulose oder ähnliche Kohlehydrate mit trockenem Ammoniak behandelt. Er nimmt z. B. Papierbrei, befreit ihn von dem mechanisch aufgenommenen oder absorbierten Wasser und bringt ihn (am besten unter Kühlung) in flüssiges, trockenes Ammoniak. Ist die Reaktion beendet, so wird das überschüssige, flüssige Ammoniak entfernt und die durch das Ammoniak veränderte Zellulose einem Vakuum ausgesetzt. Hierdurch wird das darin enthaltene gasförmige Ammoniak entfernt und die Masse bleibt als leichtes trockenes Pulver zurück. Letzteres kann durch Behandeln mit Körpern mit negativen Radikalen in Zelluloseazetat, -nitrat, -benzoat, -palmitat usw. übergeführt werden (Amerikanisches Patent Nr. 1173336).

Aus den Ablaugen der Sulfitzellstoffabrikation kann man neue zur Herstellung von Gegenständen verschiedener Art geeignete Stoffe erzeugen, indem man sie zunächst mit einer Base behandelt, dann ein Füllmittel zusetzt, welches die zurückbleibenden schwefligsauren Verbindungen als feste Körper zur Ausscheidung bringt. Hierauf wird die erhaltene syrupartige, neutrale Flüssigkeit mit oder ohne die Niederschläge gebleicht, zu einer wasserfreien Masse eingedampft und zu Pulver vermahlen. Dieses Pulver kann dann mit einem geeigneten Oxychlorid (Magnesiumoxychlorid) gemischt und zu einem Pulver vermahlen werden, aus dem feuer- und wasserfeste Gegenstände hergestellt werden können (Walter K. Freeman in Oscawana, New-York, amerikanisches Patent Nr. 1175422).

Weiterhin verdampfte Freemann die Sulfitablauge zunächst zum Teil, dann gab er eine Salzlösung (Alkalichloride) zwecks Ausscheidung einiger Bestandteile der Ablauge und dann ein geeignetes Füllmittel zur Ueberführung der schwefligsauren Verbindungen in feste Körper hinzu. Dann wird die syrupöse ohne oder mit den Niederschlägen gebleicht, eingedampft zur Trockne und das erhaltene Produkt gemahlen. Hierauf wird dieses ebenfalls mit einem Metalloxychlorid behandelt (Amerikanisches Patent Nr. 1175423).

Zur Herstellung von Billardbällen, Messergriffen und anderen harten Gegenständen eignet sich ferner das Produkt, das Freeman gemäß dem amerikanischen Patent Nr. 1175425 auf folgende Weise aus Zellstoffsulfitablauge erhält. Die Ablauge wird erst mit Kochsalz oder einem anderen salzsaurem Salz und dann mit einem Fällmittel wie Bariumchlorid versetzt, um die schwefligsauren Kalziumverbindungen zu füllen. Alsdann wird die von den festen Bestandteilen befreite Lauge gebleicht und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird gepulvert.

Hier ist auch der Herstellung von künstlichem Schwamm zu gedenken, die den Gegenstand des amerikanischen Patents Nr. 1142619 bildet (Dr. Gustav Pum und Dr. Arthur Glaeßner in Wien). Darnach wird eine konzentrierte Lösung eines Zellulosederivats mit Fasern in zerkleinerter Form (Baumwolle in Viskoselösung) und einer löslichen Substanz (Kochsalz) gemischt und mit Essigsäure (10%ig) versetzt. Dann wird die Kochsalzlösung entfernt und die Viskose zur Erhärtung gebracht, wobei sie die Baumwollfasern einschließt.

Ein hitzebeständiges, wasser- und öldichtes Reibungsfutter erzielt Edward F. Kelly in Bridgeport, Connecticut, indem er Asbest in Form von Streifen, Platten oder Stücken mit einer Mischung einer Abkochung gemahlener Knochen, Alaun (Eisenalaun) und Magnesiumsulfat imprägniert (Amerikanisches Patent Nr. 1151690).

Zwecks Herstellung verschiedener Gegenstände aus komprimiertem, faserigem Material, z. B. Holz, mischt man letzteres in Form von Sägemehl, Sägespänen u. dgl. mit einer Klebstofflösung, trocknet es und führt es in körnige Gestalt über. Diese Masse ist beim Kneten plastisch und wird nach dem Befeuchten in Formen gepreßt (Frank Skala in Niles, Michigan, amerikanisches Patent Nr. 1168831).

Künstlichen Perlmutter erzeugte Dr. Konrad Claessen in Berlin dadurch, daß er einer zum Gießen von Films geeigneten Lösung glanzgebende Stoffe (Bronzepulver, Silbertinktur aus Fischschuppen) hinzumischt und die hieraus hergestellte Filmschicht schichtweise mit bunten, transparenten Blättern in einer Presse verschweißt (Oesterreich. Pat. Nr. 70059).

Künstlichen Christbaumschnee erhält man nach der Erfindung von Benjamin W. Heyman in Philadelphia durch Mischen von Seife, Glyzerin, Wasser und gemahlener Hornblende (Amerikanisches Patent Nr. 1162060).

Joseph William Taylor in Paterson, New Jersey, stellte aus kalziniertem Magnesit, Chlormagnesium, phosphoriger Säure, Holzmehl, Olein, geblasenem Leinöl und einem geeigneten Farbstoff ein Gemisch her, das eine leichte, elastische und haltbare Masse darstellt (Amerikanisches Patent Nr. 1119550).

Dichtungsplatten werden nach der der C. F. Weber, Akt.-Ges. in Leipzig-Plagwitz geschützten Erfinfindung dadurch gewonnen, daß er Gewebe und Füllmittel mit einer löslichen Kieselsäureverbindung (Wasserglaslösung) und Destillaten des Asphalts, Teers oder Erdöls tränkt, durch Walzen und Pressen Platten daraus herstellt und diese dann bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Kohlensäure behandelt (D. R. P. Nr. 318489 vom 5. Juni 1918).

Eine Ausfüllmasse für Schuhwerk wird nach dem D. R. P. Nr. 326411 vom 29. Januar 1916 (Franz Goertz, Fabrik für Schuhausputzpräparate in München-Gladbach) erhalten, wenn man Lösungen von Zelluloidabfällen, Stearinpech und Asphalt, Teeröle und Füllstoffe (Baumwollabfälle, Werg, Korkmehl u. dgl.)

innig vermischt, zwecks Verjagung des flüchtigen Lösungsmittels erhitzt und durch Verwalzen, Pressen o. dgl. auf Platten verarbeitet.

Erhitzt man das nach Einwirkung von Salpetersäure auf ein Petroleum-Teer-Gemisch als Rückstand verbleibende Nitroprodukt unter Zusatz von Teer, Firnis, Oel, Fett oder dgl. mit Schwefelsäure oder Braunstein und setzt der Masse Sand oder feingemahlene Füllstoffe (Talk, Schwerspat, Mineralfarben oder dgl) zu, so erhält man formbare, rasch erhärtende und auch als Anstriche verwendbare Massen (Albert S. Flexer in Wien, Oesterreich. Pat Nr. 74127).

Sodann fand William T. Bonner in Washington, daß man einen Kautschukersatz oder für andere Zwecke geeignete plastische Massen erhält, wenn man verseifbare, ölhaltige Stoffe (Handelsrotöl, Oelsäure) mit einer kaustischen Sodalösung und hierauf mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Es bildet sich ein dickes, viskoses, gelatineartiges Produkt, das sich mit der Zeit absetzt, verändert, zersetzt oder koaguliert unter Abscheidung eines in Wasser unlöslichen Körpers (Amerikanisches Patent Nr. 1180902).

Endlich hat Florence Emily Eaton in Dublin gefunden, daß ein Gemisch von Kalziumphosphat, Kalziumkarbonat, Sand und ein Bindemittel (Leimlösung) eine brauchbar plastische Masse darstellt. An Stelle der genannten Mineralstoffe kann mit Erfolg auch pulverisierte Eischale verwendet werden (Amerikanisches Patent Nr. 1199251).

Referate.

Robert Nowotny, Zinkfluorid als Konservierungsmittel für hölzerne Leitungsmaste und Schwellen. (Oesterr. Chem. Ztg. 1920, Nr. 20, S. 136—8.) Autor schildert zunächst das von Malenković eingeführte Zinkfluorid-Verfahren; man geht dabei von Chlorzink-Lauge und Natriumfluorid aus, die je zirka 1,75 Proz. Salz enthalten, und mischt gleiche Teile der beiden Lösungen in der Kälte zusammen; das erhaltene Flüssigkeitsgemisch zeigt 4—4½° Bé. Zur Imprägnierung wurden zumeist Fichtenstangen verwendet, denen für 1 cbm Holz im Imprägnierkessel etwa 150—180 kg der kalten Imprägnierflüssigkeit zugeführt wurden; diese Tränkflüssigkeit scheidet beim Verdunsten Zinkfluorid ab, das im Wasser schwerlöslich und stark antiseptisch ist; allenfalls kommt es später noch im Holze zur Bildung von basischem Zinkfluorid, das ebenfalls pilzwidrig wirkt. Autor teilt die Beobachtungen mit über 15000 behandelten Telegraphenstangen mit; das Holz ist 3 Jahre lang nach dem Einbau abfallfrei, im achten Jahre ist der Abgang noch unter 2 Proz., in allen acht Jahren beträgt derselbe durchschnittlich 6 Proz., während von Stangen, die nach Boucherie mit Kupfervitriol behandelt waren, bereits 34,54 Proz. abgefallen sind. Den günstigen Ergebnissen in der Praxis stehen die Schwierigkeiten bei der Imprägnierung selbst entgegen. Das Beziehen der Lösungen von Chlorzink wirkt des Transportes wegen verteuernd. Weit mehr fällt ins Gewicht, daß noch vor der eigentlichen Imprägnierung oft eine unerwünschte Bildung von Zinkfluorid eintritt, die Stoffverluste herbeiführt und die richtige Imprägnierung erschwert; es kommt dies von der alkalischen Reaktion des technischen Natriumfluorids, die zur Bildung von basischem Zinkfluorid führt.

Autor beschreibt nun ein neues Verfahren mit sog. Forolitt (Oesterr. Patent Nr. 73992 vom 10. November 1917) (in der Schweiz „Bellit-Neu“, Schweiz. Patent Nr. 75478 vom 1. August 1917), das ebenfalls die Bildung von Zinkfluorid im Holze bezweckt; man wendet aber hier feste Salze an, nämlich Zinkvitriol und Natriumfluorid, denen zur Behebung des alkalischen Charakters Natriumbisulfat in vorher bestimmten Mengen zugesetzt wird. Das feste Salzgemisch wird in bestimmter Menge Wasser gelöst. Die Imprägnierung läßt sich in beliebiger Weise durchführen; man kann im Kessel die verlangte Menge des Salzes ins Holz eindrücken, man kann auch (nach Boucherie) durch Saftverdrängung arbeiten; auch durch bloßes Einlaugen in Trögen kann man eine Tränkung vornehmen, da hier die Abscheidung von Zinkfluorid genügend lange hinausgeschoben wird. -s.

William Denham und Hilda Woodhouse, Die Methylierung der Zellulose. I. (Journ. of Chem. Soc. 1913, **103**, Bd. II, S. 1735 durch „Cellulosechemie“ Nr. 2.) Die Methylierung der Zellulose kann sehr einfach durch die Einwirkung des Methylsulfats auf die Fasersubstanz durchgeführt werden, nachdem letztere mit einer 15proz. Lösung von NaOH durchtränkt worden war. Unter diesen Bedingungen scheint die Reaktion in bestimmten Abschnitten vor sich zu gehen; wenn auch das Natriumhydroxyd in etwas größerer Menge als diese durch das Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : 2NaOH$ dargestellt wird, und das Methylsulfat im Ueberschuß über das erforderliche Alkali vorhanden ist, so entspricht doch die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes der einer Substanz mit der empirischen Formel $C_{12}H_{19}O_9 \cdot OMe$. Wenn die Behandlung mit Natriumhydroxyd und Methylsulfat wiederholt wird, so hat das neue Produkt eine Zusammensetzung von der Formel $C_6H_9O_4 \cdot OMe$, während die Substanz nach der dritten Behandlung fast annähernd durch die weniger einfache Formel $C_{24}H_{35}O_{15}(OMe)_5$ dargestellt wird. Aehnliche Resultate sind in mehreren Reihen von Experimenten erhalten worden. Das Material wurde einer vierten Behandlung noch nicht unterworfen. Eine Diskussion darüber soll so lange voreilig sein, bis die Homogenität der verschiedenen Produkte festgelegt ist. Die methylierten Allueosen behalten die faserige Natur des Ausgangsmaterials bei, aber mit gesteigerter Methylierung wird die getrocknete Substanz mehr und mehr hornartig. Das erste Produkt $C_{13}H_{19}O_9$ OMe ist leicht löslich in Kupferammoniaklösung, die anderen sind weniger leicht löslich. Anscheinend löst sich nur das erste Produkt in einer Lösung von Zinkchlorid in Chlorwasserstoffsäure. Sie können alle (acety) azetylier werden. Daß das Methyl tatsächlich an das Zellulosemolekül gebunden ist, beweist die hohe Temperatur (120—130°), bis zu der sie mit Jodwasserstoffsäure bei der Methoxyl-Bestimmung nach Zeisels Methode erhitzt werden mußten, bevor ein Niederschlag in der Silbernitratlösung entsteht. Die Tatsache wird ferner durch die Beharrlichkeit der Methoxylgruppe während weiterer Reaktionen bewiesen.

Das erste Produkt $C_{13}H_{19}O_9$ OMe erleidet eine schwache Aenderung in der Zusammensetzung, wenn es mit einer 15prozentigen Lösung von Natriumhydroxyd allein behandelt wird; die neue Substanz ist leichter und zeigt einen verminderten Prozentsatz an C H und möglicherweise auch an Methoxyl.

Das Produkt der zweiten Methylierung $C_6H_9O_4$ OMe kann in ein Xanthat verwandelt werden durch Behandlung mit Natriumhydroxydlösung und Schwefeskohlenstoff, in ähnlicher Weise wie Viskose aus gewöhnlicher Zellulose hergestellt wird. Die aus der filtrierten Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade wiedergewonnene methylierte Zellulose enthält etwas weniger Methoxyl als die Ursprungssubstanz. Die Bildung der methylierten Viskose ist von Interesse hinsichtlich der Frage der Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome in der Zellulose, denn wenn das reaktionsfähigste Wasserstoffatom der Einheit $C_6H_{10}O_5$ in gewöhnlicher Viskose aus Zellulose durch die C S-S Na-Gruppe und in der methylierten Zellulose durch die Methylgruppe ersetzt wird, so ist es augenscheinlich (wenn die Xanthate ähnlich sind), daß das Xanthat aus gewöhnlicher Zellulose in seiner Form ein H-Atom voraussetzt, das verschieden ist von dem Xanthat aus der methylierten Zellulose.

Wenn die methylierten Zellulosen mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Essigsäure, die eine Spur Schwefelsäure enthält, behandelt werden, so geben sie Azetylderivate, welche leicht löslich in Chloroform sind und einige Aehnlichkeit mit Azetylzellulos zeigen. Nach den Analysen haben sie indessen weniger C H und Methoxyl als die vollständig azetylierten Derivate der methylierten Zellulosen, aber die Analysen bestätigen nicht die Ansicht, daß die Azetylierung unvollständig ist. Sie zeigen vielmehr an, daß teilweiser Verlust an Methoxylgruppen eingetreten ist, begleitet vielleicht von einer Verkleinerung des Moleküls. So wäre eine weitergehende Azetylierung denkbar, als wenn keine solche Aenderung eingetreten wäre. Zwei der analysierten Proben wiesen Anzeichen der Zersetzung auf. -s.

F. Moll, Untersuchungen über Gesetzmäßigkeiten in der Holzkonservierung. Die Giftwirkung anorganischer Verbindungen (Salze). (Zentralbl. f. Bakt. usw., II. Abt., Bd. 51, Nr. 12/15, S. 257.) Moll kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Resultaten. Die Giftwirkung von Salzen ist eine additive Eigenschaft der Ionen. Giftige Ionen sind in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit: Quecksilber, Silber, Kadmium, Zyan, Kupfer, Zink, Eisen, Kobalt, Chrom, Fluor. — Die meisten Säureionen und die Ionen der Alkalimetalle, Erdalkalien, Magnesium und Aluminium können als unwirksam angesehen werden. Die Giftwirkung hängt davon ab, ob das Salz wasserlöslich ist und in Wasserlösung in Ionen zerfällt. Jedem Ion kommt eine spezifische Giftwirkung zu. Zusammengesetzte Ionen müssen als selbständige Individuen angesehen werden, deren Wirksamkeit kleiner, gleich oder größer sein kann als die der an ihrem Aufbau teilnehmenden wirksamen Stoffe. Zumischung anderer Salze zu wirksamen Stoffen kann den Zeitablauf der Desinfektion verlangsamen oder beschleunigen. Das Endergebnis ist unabhängig hiervon. Die Wirksamkeit einer gegebenen Menge eines löslichen Salzes oder Salzgemisches hängt nur von der Menge wirksamer Bestandteile in diesem Gemisch und von deren spezifischer Wirksamkeit ab, die statische Wirksamkeit ist nach denselben Gesichtspunkten zu beurteilen, wie die stöchimetrischen Gesetze chemischer Reaktionen. Die Verwendung von Salzgemischen zur Imprägnierung von Holz, besonders zum doppelten Schutz gegen Fäulnis und Feuer, erhält somit eine neue wissenschaftliche Grundlage. Sofern die zusammengemischten Salze nicht unlösliche Fällungen oder komplexe Verbindungen ergeben, behalten die einzelnen Ionen unverändert ihre spezifische Wirksamkeit und die Wirksamkeit des Gemisches kann einfach als Summe der Wirksamkeiten der einzelnen Ionen bezw. Teilmoleküle aufgefaßt werden. R. Potonié.



Bücher-Besprechungen.

Synthetische Gerbstoffe, ihre Synthese, industrielle Darstellung und Verwendung von Dr. phil. **Georg Grasser**, Dozent für Gerbereichemie an der deutschen Technischen Hochschule Brünn. Verlag von Hermann Meußer in Berlin, 1920.— Preis geb. Mk. 42.—

Während die Synthese der natürlichen Gerbstoffe von Emil Fischer in die richtigen Bahnen gelenkt wurde, gelang es verschiedenen deutschen Chemikern, insbesondere solchen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Verfahren ausfindig zu machen, welche die wohlfeile Darstellung künstlicher Gerbstoffe ermöglichten. Verfasser vorliegender Arbeit hat durch seine Betätigung bei der genannten Firma zuerst einen tiefen Einblick in dieses neue Gebiet gewonnen, während seine kriegsdienstliche Tätigkeit als technischer Beirat der österr. Häute und Leder-Zentrale und die damit verbundene Beratung der Industrie ihm wirklich Gelegenheit gab, die praktische Anwendung dieser synthetischen Gerbstoffe zu erproben. In wissenschaftlichen Untersuchungen hat Grasser dann den Chemismus dieses Sondergebietes erforscht.

In vorliegender Schrift führt der Autor die außerordentliche Wichtigkeit dieser synthetischen Gerbstoffe und deren mannigfaltige Anwendbarkeit in der Lederindustrie vor Augen und will einen Ansporn zu noch ausgedehnterer Verwendung geben. Der allgemeine Teil behandelt die Synthese pflanzlicher Gerbstoffe, die Synthese gerbender Stoffe, die Gerbwirkung von Gemischen und Naturprodukten und die Prüfungsmethoden für gerbende Stoffe. Der spezielle Teil gibt zuerst einen Ueberblick über die industrielle Darstellung synthetischer Gerbstoffe und deren Verwendung und behandelt dann die verschiedenen Arten, besonders ausführlich Neradol D.— Zum Schluß werden die verschiedenen Darstellungsmethoden besprochen. —

Chemisch, technisch und volkswirtschaftlich sind die synthetischen Gerbstoffe von großer Wichtigkeit; sollen dieselben uns doch von ausländischen Pflanzenstoffen immer mehr unabhängig machen und die für deren Bezug nötigen Geldsummen dem Inland erhalten.

Als Ergänzung zu vorliegendem trefflichen Büchlein sei auf die tabellarischen Zusammenstellungen der Patente über künstliche Gerbstoffe hingewiesen, die in unserer Zeitschrift erschienen sind. —s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 329657, Kl. 8h, vom 24. Oktober 1917. Dr. W. Scheffer in Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zum Zusammenkleben von Gewebebahnen mittels eines Klebstoffes. Durch das Verfahren sollen Gewebebahnen in vollständig gleichmäßiger Weise zusammenhaften, so daß der in vielen Fällen, beispielsweise bei der Verwendung von zusammengeklebten Gewebebahnen als Ballonhüllen, so lästig empfundene Uebelstand der Porosität fast vollständig beseitigt wird. Bei dem bisherigen Verfahren werden die zusammenzuklebenden Bahnen mit einem geeigneten Klebstoff versehen, worauf man sie aufeinanderlegt und durch Druck mittels Bürsten o. dgl. die zwischen den Bahnen befindlichen und vom Klebstoff zurückgehaltenen Luftblasen austreibt. In der Praxis gelingt dies trotz sorgfältigster Arbeit nur unvollkommen, und man kann mittels eines Vergrößerungsglases immer noch die Anwesenheit kleiner Luftblasen feststellen, die die Porosität des Stoffes verursachen. Gemäß der Erfindung sollen die in der angegebenen Weise zusammengeklebten Gewebebahnen in noch nassem Zustand in einen luftleeren bezw. luftverdünnten Raum eingebracht werden, wobei man gegebenenfalls durch weiteres Auspumpen der Luft die Luftverdünnung erhöht. Dadurch dringt nicht nur der Klebstoff tiefer in das Gewebe ein und verbindet sich innig mit den Fasern des Gewebes, sondern die zwischen den Bahnen eingeschlossenen und für die spätere Verwendung sehr schädlichen Luftbläschen werden gleichzeitig abgesaugt und ausgetrieben. Schr.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 327048 vom 11. November 1914. Dr. Walter Schrauth in Roßlau, Anhalt. Verfahren zur Herstellung der Alkalisalze von Fettsäuren. Erdölfraktionen, und zwar zwecks Herstellung besonders schaumkräftiger Seifen, am besten die als Leuchtöl und als Spindelöl bezeichneten Fraktionen, werden mit Chlor behandelt, so daß vorwiegend Monosubstitutionsprodukte entstehen. Hierauf werden die Chlorierungsprodukte, gegebenenfalls nach vorangegangener Destillation, mit überschüssigem Kalium- oder Natriumhydroxyd erhitzt. Die Verseifung wird in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 200°, die allmählich bis auf 300° erhöht wird, vorgenommen. Der in der Masse vorhandene Alkaliüberschuß kann durch Zusatz von Salzsäure oder Fettsäuren neutralisiert werden. Fr.

D. R. P. Nr. 327050 vom 29. April 1914. Dr. Helmuth Scheibler in Berlin-Lichterfelde. Verfahren zur Herstellung von Schwefelpräparaten der Thiophenreihe aus schwefelreichen Teerölen bituminöser Gesteine. Zur Reinigung werden die Rohöle am zweckmäßigsten mit Natronkalk gemischt. Hierbei nehmen die Oele unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung dunkelgefärbter, teeriger Massen eine hellere Farbe an, werden leichtflüssiger und verlieren den üblen Geruch. Nach der Behandlung mit Wasser, verdünnter Mineralsäure, wird wiederum mit Wasser gewaschen. Zur völligen Reinigung von sauerstoffhaltigen Bestandteilen wird das gereinigte Oel mit Alkylmagnesiumhalogeniden wie Alkylmagnesiumchlorid bei höherer Temperatur behandelt. Nach längerer Einwirkung bei höherer Temperatur werden die Organomagnesiumverbindungen durch Eis und durch verdünnte Mineralsäuren zersetzt. Das abgeschiedene Oel wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann über Natrium destilliert. Das Destillat besteht nur noch aus Kohlenwasserstoffen und Thiophenkörpern. Zur Trennung der Thiophenkörper von den Kohlenwasserstoffen behandelt man die mit Petroleumäther verdünnten Oele mit Halogenen und trennt sie von den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen durch Destillation. Oder man läßt auf die Oele Aluminiumchlorid und organische Säurechloride und -anhydride einwirken. Fr.

D. R. P. Nr. 327086 vom 30. März 1919. Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in München. Verfahren zur Erzeugung von Manganazetat. Natürlicher Braunstein oder braunsteinhaltige Stoffe werden mit Azetaldehyd und Essigsäure behandelt. Dabei tritt eine Reduktion durch den Azetaldehyd zu zweiwertigem Mangan ein. Beispielsweise fügt man zu einem Gemisch von 95 Teilen konzentrierter Essigsäure und 5 Teilen Azetaldehyd etwa 20 Teile feingemahlenen Braunstein, erhitzt unter Rühren auf etwa 80° und gibt von Zeit zu Zeit Azetaldehyd zu. Dann wird heiß filtriert. Zur Beschleunigung der Reaktion löst man in der Essigsäure ein Alkali- oder Erdalkaliazetat auf. Fr.

D. R. P. Nr. 327128 vom 14. November 1916. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Pinakondiazetat. Man erhält Pinakondiazetat in quantitativer Ausbeute, wenn man Pinakon mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Sulfosäure, wie Toluolsulfosäure, Naphthalinsulfosäure, Anthrachinon-1,5-disulfosäure usw. oder einer anderen starken Säure, wie Schwefelsäure, behandelt. Fr.

D. R. P. Nr. 327241 vom 15. November 1918. Elektrizitätswerk Lonza in Basel, Schweiz. Verfahren zur Herstellung von praktisch ätherfreiem Aethylalkohol. Man setzt dem Gemisch aus Azetaldehyddampf und Wasserstoff vor dem Ueberleiten über den Kontaktkörper Sauerstoff zu. Hierdurch wird die Ausbeute an Aethylalkohol erhöht, der erhaltene Alkohol ist frei von Azetaldehyd und enthält nur sehr geringe Mengen Aether. Außerdem bleibt der Katalysator viel länger wirksam. Die Reaktion findet mit erheblicher Wärmeentwicklung statt; um die unbequeme Kühlung zu vermeiden, wählt man den Wasserstoffüberschuß so groß, daß die Reaktionswärme durch ihn abgeführt wird. Der überschüssige Wasserstoff wird in den Betrieb zurückgeführt. Fr.

D. R. P. Nr. 327510 vom 16. Mai 1916. Georg Sehicht A.-G. in Aussig, Elbe, Böhmen. Verfahren zur Darstellung hochmolekularer Alkohole. Man reduziert die entsprechenden Alkylderivate höherer Oxydationsstufen, beispielsweise Stearinsäureketon, mit wässerigen Alkalilaugen und Aethylalkohol durch drei- bis sechsstündiges Erhitzen auf 200—300°. An Stelle der Ketone kann man auch Aldehyde oder superoxydartige Verbindungen verwenden. Aus den Fettsäureketonen erhält man sehr harte, hochschmelzende Alkohole, aus den Ketonen der Harzsäuren viskose Flüssigkeiten. Fr.

D. R. P. Nr. 328339 vom 21. Juni 1914. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung aromatischer Amine. Man leitet Dämpfe aromatischer Nitroverbindungen, wie Nitrobenzol, mit überschüssigem Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasgemischen unter Zuführung von Wasserdampf über Kupferkontaktmassen. Bei 200—220° erfolgt glatte Reduktion zu Anilin. Fr.

D. R. P. Nr. 328340 vom 9. Dezember 1913. Franz Hassler in Hamburg-Volksdorf. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolsulfosäuren. Man kondensiert Phenolsulfosäuren mit den Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe oder den Sulfierungsprodukten ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe. In erster Linie eignen sich hierzu die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers, besonders die im Karbolöl, Kreosotöl und Anthrazenöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Ferner sind die im Petroleum enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe verwendbar. Die Reaktion läßt sich auch unter gleichzeitigem Zusatz von Kondensationsmitteln wie Phosphortrichlorid, Thionylchlorid, wasserfreiem Aluminiumsulfat oder Borsäure ausführen. Die erhaltenen Kondensationsprodukte sind in Wasser leicht löslich und besitzen gerbende Eigenschaften. Fr.

D. R. P. Nr. 328342 vom 28. Oktober 1917. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Aethylalkohol aus Azetaldehyd. Man bringt in den Kathodenraum einer Elektrolysierzelle eine verdünnte den Strom leitende Säure, beispielsweise 10prozentige Schwefelsäure und gibt dann eine wässerige Lösung von Azetaldehyd in Wasser hinzu, man regelt die Zugabe so, daß die Aldehydkonzentration ständig nur gering ist, und leitet unter Kühlung einen elektrischen Strom durch die Lösung. Der gebildete Alkohol wird aus dem Katholyten, nachdem er sich bis zu ungefähr 20 Prozent angereichert hat, durch fraktionierte Destillation isoliert. Fr.

Schweizer. Patent Nr. 85162. Durand und Huguenin S. A., Basel. Verfahren zur Darstellung eines Gerbmittels. Zunächst wird das technische Gemisch der Sulfosäuren von m- und p-Kresol nebst Naphthylamindisulfosäure 2:6:8 mit Formaldehyd in



hinlänglicher Verdünnung in Gegenwart von wenig Schwefelsäure bei 70—80° kondensiert. Dann wird die erhaltene Lösung neutralisiert und zwar mindestens teilweise mit einem Hydroxyd eines Metalles, dessen Salze selbst gerbende Wirkung haben. Die erhaltene 24—28° B starke Lösung ist gebrauchsfertig, sie färbt das Leder bei der Gerbung gelb, diese Färbung liefert einen guten Grundton für ein tiefes, sattes Schwarz. S.

Schweizer. Patent Nr. 85163. Durand und Huguenin, S. A., Basel. Verfahren zur Darstellung eines Gerbmittels. Zunächst wird Naphtholdisulfosäure, in der Hauptsache 2:6:8, nebst Naphthylamindisulfosäure 2:6:8 mit Formaldehyd in hinlänglicher Verdünnung bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure bei 70—80° C kondensiert und hierauf wird die erhaltene Lösung neutralisiert, und zwar mindestens teilweise mit dem Hydroxyd eines Metalles, dessen Salze selbst gerbende Eigenschaften haben. S.

Schweizer. Patent Nr. 85164. Durand und Huguenin, S. A., Basel. Verfahren zur Darstellung eines Gerbmittels. Zunächst wird Naphtholmonosulfosäure 2:6 nebst Naphthylaminmonosulfosäure 2:7 mit Formaldehyd in hinlänglicher Verdünnung in Gegenwart von Schwefelsäure bei 70—80° C kondensiert. Dann wird die erhaltene Lösung neutralisiert, und zwar mindestens teilweise mit dem Hydroxyd eines Metalles, dessen Salze selbst gerbende Eigenschaften haben. S.

Schweizer. Patent Nr. 85165. Durand und Huguenin, S. A., Basel. Verfahren zur Darstellung eines Gerbmittels. Zunächst wird Naphtholdisulfosäure, in der Hauptsache 2:6:8, nebst Naphthylaminmonosulfosäure 2:7 mit Formaldehyd in hinlänglicher Verdünnung in Gegenwart von wenig Schwefelsäure bei 70—80° C kondensiert. Dann wird die Lösung neutralisiert und zwar mindestens teilweise mit dem Hydroxyd eines Metalles, dessen Salze selbst gerbende Eigenschaften haben. S.

Schweizer. Patent Nr. 85394. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Gerben tierischer Häute. Man behandelt mit wässerigen Lösungen von wasserlöslichen, kristallinischen, organischen Sulfosäuren, welche Leimlösung zu fällen vermögen, z. B. 1.4-Naphtholsulfosäure, 2,6-Naphtholsulfosäure, 1:2:4- oder 2:1:5-Naphthylamindisulfosäuren, Anthrachinonsulfosäuren, Diarylmethansulfosäuren u. a. m. S.

Schweizer. Patent Nr. 85395. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Gerben von Häuten. Man behandelt die Häute mit der Lösung einer hydroxylfreien aromatischen Sulfosäure mit mehr als zwei kondensierten Ringen, z. B. Phenanthrensulfosäure oder Karbazolsulfosäure. S.

Brit. Patent Nr. 137247. Marks. Propylendichlorid. Propylendichlorid, rein oder gemischt mit höher gechlorten Propylenen, wird erhalten durch Einwirkung flüssigen Chlors auf Propylen in Gasform oder flüssig. Fügt man zu überschüssigem flüssigem Propylen flüssiges Chlor, so erhält man reines Propylendichlorid, gibt man dagegen flüssiges Propylen zu überschüssigem flüssigem Chlor, so erhält man Propylendichlorid gemischt mit Trichlorpropylen usw. Die Reagentien können zuerst mit Propylendichlorid oder einem inerten Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff verdünnt werden S.

Brit. Patent Nr. 137323. Melamid. Synthetische Gerbstoffe. Man kondensiert aromatische Sulfochloride mit den alkalilöslichen Anteilen von Anthrazenöl oder weichem Pech und sulfiert die erhaltenen Produkte. Man extrahiert z. B. Anthrazenöl oder weiches Pech mit verdünnter Natronlauge, der Extrakt wird gereinigt und mit Toluolsulfochlorid in Benzollösung kondensiert. Das Produkt wird mit Schwefelsäuremonohydrat sulfoniert und die Sulfosäure wird in das Natronsalz übergeführt. S.

Brit. Patent Nr. 137388. Matheson. Azetate. Bei der Herstellung von Azeton durch Ueberleiten von Essigsäure über einen erhitzten Katalysator gemäß brit. Patent Nr. 138679 werden die heißen Dämpfe aus dem Apparat durch Skrubber geleitet, die heiße alkalische Lösung enthalten, um die Essigsäure zu entfernen ohne das Azeton zu kondensieren. Die Hitze der Dämpfe dient auch dazu, die Azetatlösung zu konzentrieren. Die heiße alkalische Lösung läuft von den Skrubbern um zu erhitzten Kesseln und geht nach genügender Konzentration zu Kristallisierpfannen. Die Skrubber sind doppelt oder in Reihen vorhanden. Als alkalische Lösungen dienen Aetznatron, Soda, Pottasche oder Aetzkalk. S.

Brit. Patent Nr. 138046 Hall Motor Fuel Ltd. Synthetische Harze. Man leitet Diene z. B. Isopren oder die Gas- und Dampfgemische, die man beim Cracken von Mineralöl unter hohem Druck erhält, über eine erhitzte Kontaktmasse aus z. B. Bauxit, Walkerde, Ton, Tier- oder Holzkohle usw. bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des gebildeten Harzes, z. B. 110—250° C. Das geschmolzene Harz wird am Boden des Reaktionsgefäßes abgezogen und zum Erstarren gebracht. Das Produkt ist löslich in Alkohol oder Aether und kann zur Herstellung von Firnissen, Ueberzugsmassen, plastischen Massen, Isolierstoffen usw. verwendet werden, es kann auch vulkanisiert werden. (Chem. Engin. and the Works Chem., 10. Band, S. 98.) S.

Brit. Patent Nr. 138061. L. Jaloustre, Z. Kheifetz und M. Warchavsky. Phenol-Aldehydkondensationsprodukte. Unlösliche und unschmelzbare Produkte werden durch Einwirkung pektinierender Mittel auf Phenolaldehydkondensationsprodukte erhalten. Man kondensiert z. B. Phenol mit Formaldehyd in Gegenwart von gelöschtem Kalk oder Natriumzyanid, auch Baryt oder Strontian sind geeignet. Das Mittel wird in Teilen in verschiedenen Stufen der Kondensation zugegeben. Die Produkte dienen zur Herstellung von Firnissen, Lacken, Farben, Bindemitteln, plastischen Massen u. a. m. (Chem. Eng. and the Works Chem., Band 10, S. 97.) S.

Brit. Patent Nr. 138099. Vereinigte Chemische Werke Akt.-Ges. Glyzerin. Man erhält Glyzerin durch Vergären von Zucker in alkalischer Lösung in Gegenwart oder Abwesenheit eines Katalysators. Geeignete alkalische Stoffe sind Ammoniumphosphat, Ammoniumkarbonat, Natriumphosphat, -karbonat oder -bikarbonat, Amine, Aminsalze, oder Gemische davon. Geeignete Zucker sind Traubenzucker, Invertzucker, verzuckerte Stärke, Maltose, gereinigte Melasse oder Sirup. Zur Vergärung wird Handelshefe, Hefekulturen oder andere Hefearten verwendet, der Flüssigkeit können Hefenährmittel zugesetzt werden, Mangansulfat oder Eisensulfat sind geeignete Katalysatoren. Es werden z. B. 200 g Zucker und 140 g Dinatriumphosphat in 2 Litern Wasser gelöst und 50 g Handelshefe bei 30° C zugegeben. Die Flüssigkeit wird dann durch Kochen mit Tierkohle entfärbt, filtriert und verdampft und das Glyzerin wird durch Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird dann abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 12 Prozent des Zuckers. Die vergorene Flüssigkeit kann durch Kalk, Magnesia oder Eisenverbindungen vor der Konzentration gereinigt werden. (Chem. Engin. and the Works Chem., Band 10, S. 97.) S.

Brit. Patent Nr. 138116. Deutsche Zelluloid-Fabrik. Zelluloseverbindungen. Eine zur Herstellung nicht entzündbarer Films oder eines Gelatineersatzes geeignete Zelluloseverbindung wird dadurch erhalten, daß man gewöhnliche oder mercerisierte Zellulose mit einer halogenisierten Fettsäure wie Chloressigsäure oder Chlorpropionsäure in Gegenwart von Aetzalkali behandelt. Zellulose wird z. B. mit alkoholischer Natronlauge mercerisiert, von der überschüssigen Natronlauge befreit und mit Monochloressigsäure behandelt. Ist die Reaktion vollendet, so wird unter Rühren Wasser zugesetzt, so daß eine klare dicke Paste entsteht, die neutralisiert wird und aus der man die Verbindung durch Zusatz von Alkohol fällt. Oder man befeuchtet mercerisierte Zellulose mit Natronlauge und verknetet mit in Alkohol suspendiertem monochloressigsaurem Natron. Ist vollkommene Löslichkeit in Wasser eingetreten, so wird die überschüssige Flüssigkeit entfernt und die Produkte werden mit verdünntem Alkohol gewaschen und neutralisiert. Das so erhaltene Natronsalz ist leicht löslich in heißem oder kaltem Wasser, die freie Säure gleicht Zellulose, das Kupfer-, Blei- und Aluminiumsalz ist unlöslich in Wasser. (Chem. Engin. and the Works Chem., 10. Band, S. 98.) S.

Brit. Patent Nr. 145524. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Treptow b. Berlin. Zelluloseester. Sie werden dadurch hergestellt, daß man das durch Behandeln von Zellulose mit Salpetersäure in Gegenwart von Nitrobenzol erhaltene Zellulosederivat in der üblichen Weise verestert. Man behandelt z. B. Baumwolle mit einem Gemisch von Salpetersäure und Nitrobenzol, wäscht, trocknet und erwärmt mit einer Mischung aus Eisessig, Essigsäureanhydrid und Brom oder einem anderen Katalysator. Das Produkt wird in der üblichen Weise durch Verdünnen mit Wasser gefällt und kann vor oder nach dem Abtrennen hydrolysiert werden. S.

Brit. Patent Nr. 145525. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Treptow b. Berlin. Zelluloseazetate. Die Azetylierung von Zellulose oder ihren Abkömmlingen wird in zwei Stufen ausgeführt, in der ersten mit einem von Schwefelsäure verschiedenen Katalysator oder mehreren solcher Katalysatoren zugleich oder nacheinander und schließlich mit Schwefelsäure als Katalysator. Man erhält auf diese Weise vollkommene Lösung der Zellulose, die Azetate können aus den Lösungen durch Verdünnen mit oder in Gegenwart von Azeton ausgefällt werden. Die Löslichkeit der Azetate kann in bekannter Weise durch Hydrolysieren abgeändert werden. Es wird z. B. in der ersten Stufe mit Brom und geschmolzenem Zinkchlorid gearbeitet, die Azetylierung wird vollendet durch Zusatz von Schwefelsäure, die mit Eisessig verdünnt sein kann, auch kann weiteres Essigsäureanhydrid zugesetzt werden. S.

Amerikan. Patent Nr. 1320458. W. F. Doerflinger, Staten Island, N. Y. Pyroxylinmischung und Verfahren zu ihrer Herstellung. Eine Ueberzugsmasse besteht aus einem nicht trocknenden Oel und Pyroxylin, welches in einem flüchtigen Lösungsmittel aus Diazetonalkohol, n-Butylalkohol, einem flüchtigen Keton und Benzol gelöst ist. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 327123 vom 22. August 1915 (Unionspriorität 31. März 1915). Societá di Esportazione Polenghi-Lombardo in Codogno und Dr. Emilio Soncini in Mailand. Verfahren zur Gewinnung eines Klebstoffs. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit Hilfe von Lab erhältlichen Kaseins, welches sich zu denselben Zwecken verwenden läßt wie die bekannten Milchkaseine, diesen gegenüber aber noch eine erheblich höhere Klebkraft besitzt und infolgedessen entsprechend wirtschaftlicher im Verbrauch ist. Das Verfahren besteht darin, daß man Magermilch, gegebenenfalls nach Versetzen mit Milchsäurebakterien, der Milchsäuregärung überläßt und ihr, nachdem sie einen auf 100 ccm Milch 3,6 ccm Normal-Natronlauge entsprechenden Säuregehalt erreicht hat, bei etwa 40° C Lab hinzufügt. Man erhält auf diese Weise ein



ammoniaklösliches Kasein, dessen alkalische Lösungen mit den Lösungen der Hydrate der alkalischen Erden keine Niederschläge, sondern Lösungen bilden, die sich in der Hitze wie Albuminlösungen verhalten. Ein derartiges Kasein besitzt eine besonders hohe Kleb- und Bindekraft. Wenngleich es auch als bekannt zu gelten hat, daß Milchsäure die Koagulation der Milch und daher die Labwirkung erleichtert, so war aus dieser Tatsache doch nicht zu erwarten, daß diese Arbeitsweise unter den Bedingungen, welche das neue Verfahren kennzeichnen, ein Produkt von neuen und technisch besonders wertvollen Eigenschaften ergeben würde. K.

D. R. P. Nr. 327377 vom 29. November 1917. Dr. Hans Werner-Gera in Diessen, Oberbayern. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes. Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Industrieabfällen ohne Genuß- oder Düngwert sowie deren bakterielle Aufschließung, Konzentration, Trocknung, Härtung und Lösung zum Zwecke der Klebstoffgewinnung. Das Verfahren besteht in folgendem: Sägemehl wird mit Wasser und Bakterienkulturen gemischt. Nach Eintritt des Breizustandes wird ein Teil des Gemenges auf mehrere Gefäße verteilt, in welchen eine Mischung von Wasser, Sägespänen, Kasein und Abkochung von Tangpflanzen in Vorrat steht. Man wiederholt die Teilung ein- oder zweimal und vereinigt die Teilmengen mit dem ursprünglichen Ansatz. Nach Vereinigung und mehrfach wiederholter Umarbeitung des Gutes zwecks gründlicher Mischung trennt man den flüssigen Ueberstand vom Bodensatz. Durch Verwendung wasserentziehender Mittel wird der Ablauf gehärtet und konzentriert oder getrocknet. Beispiel: In einem 500 l fassenden Holzbottich werden 100 kg buchenes Sägemehl, 10 kg Koniferenholzmehl und Wasser so gemischt, daß ein Brei entsteht Hiervon werden 15 Prozent mit 3 Prozent wässeriger Kultur von Milchsäurebakterien geimpft. Innerhalb 20 Tagen tritt der Verrottungszustand ein, nachdem man täglich kleine Kaseinmengen, und zwar höchstens 5 vom Tausend vom Gewicht der geimpften Masse, sowie 5 Prozent Tangpflanzenabkochung zugegeben hat. Nach Wiedervereinigung mit der Hauptmenge erfolgt deren Verteilung auf drei dem ersten Bottich gleiche Gefäße. In diesen hält man je 5 Prozent, von der Gesamtmenge berechnet, einer wässerigen Kultur von Saccharomyces mykoderma aceti vorrätig und mengt je 30 Prozent des Stammgutes unter Zusatz von 65 l Wasser damit. Nach einigen Tagen wird die flüssige Masse abgetrennt 20 Prozent des im kolloidalen Zustande befindlichen Stoffes werden zur Konzentration und Härtung mit 500 kg Chlormagnesium, Natronsilikat, Kaliumphosphat unter Zusatz von 0,2 Prozent Formalin vermischt. Die lufttrockene Masse wird mit der dreifachen Menge destillierten Wassers gebrauchsfertig gemacht. K.

Schweizer. Patent Nr. 85396. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes. Man erhitzt Naphthalinsulfosäure, bis die anfangs wasserlösliche, dann zunehmend unlöslich werdende Masse sich wieder leicht in Wasser löst. Das Produkt fällt saure Leim- oder Gelatinelösung und wirkt stark gerbend. S.

Schweizer. Patent Nr. 85504. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes. Man läßt auf ein Gemisch von Naphthalin-β-sulfosäure und Naphthalin Formaldehyd einwirken. Das Produkt fällt angesäuert Leimlösung und kann zum Gerben und anderen wichtigen Zwecken benutzt werden S.

Schweizer. Patent Nr. 85572. Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Harz. Man läßt Phenol und Azetaldehyd in Gegenwart so geringer Mengen Kondensationsmittel aufeinander einwirken, daß das Produkt nicht unlöslich wird. Das Harz ist hell gefärbt und in Benzol und Spiritus löslich. Durch Erhitzen mit Formaldehyd geht es in ein unlösliches, unschmelzbares Produkt über. S.

Brit. Patent Nr. 136927. Titanine und Bowles. Deckfirnisse. Zu Zelluloseesterfirnissen oder Deckfarben setzt man etwas Borsäure, um die Viskosität zu erhalten. Ist der Firnis oder die Deckfarbe sauer, so setzt man ein Borat zu. S.

Brit. Patent Nr. 145128. W. T. Robinson-Bindley, A. W. Weller und E. Dulcken, London. Phenol-Formaldehydkondensationsprodukte. Produkte, die als Ersatz für Zelluloid, Vulkanit usw. verwendet werden können, werden dadurch erhalten, daß man Formaldehyd oder formaldehydliefernde Stoffe mit o-, m- oder p-Kresol in Gegenwart einer fixen Base oder eines Alkalisalzes, z. B. von Aetznatron oder Natriumkarbonat, -azetat oder -formiat kondensiert. S.

Brit. Patent Nr. 145415. G. S. Walpole, Westminster (Fa. F. H. Meyer, Hainholz, Hannover.) Synthetische Harze. Es handelt sich um polymerisiertes Kumaron usw. Die saure Harzlösung, die durch Behandeln von Solventnaphtha mit Säure, besonders Schwefelsäure, erhalten wird, wird durch Verrühren mit trocknem Alkali- oder Erdalkalikarbonat neutralisiert. Das Verrühren kann durch Einblasen von Luft bewirkt werden. Mit dem Karbonat kann Alkali- oder Erdalkalisuperoxyd zugesetzt werden. Die Lösung wird durch Stehenlassen, Filtrieren oder Schleudern geklärt und durch Destillieren von flüchtigen Kohlenwasserstoffen befreit. S.

Brit. Patent Nr. 149979. F. Fischer, Mülheim. Synthetische Harze. Man erhält harzige oder asphaltartige Körper, wenn man Phenole oder phenolhaltige Mischungen mit Sauersto oder sauerstoffhaltigen Gasen unter Druck behandelt. Das Verfahren wird vorzugsweise mit Phenolen in wässeriger Lösung oder in Gegenwart wässeriger Flüssigkeiten ausgeführt. Katalysatoren wie Eisen oder Verdünnungsmittel wie Kohlenwasserstoffe können zugesetzt werden. Nach dem Verfahren können auch Phenolteere oder Teeröle behandelt werden. Man löst z. B. Karbolsäure oder Kresol in Natronlauge, oder man mischt o-Kresol mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt mit Luft von 40 Atm. Druck bei 200° C.

Brit. Patent Nr. 149982. Barbett Co., New-York. Synthetische Harze. Bei der Herstellung von Harzen aus Solventnaphtha durch Polymerisieren des vorhandenen Kumarons, Indens usw. durch Schwefelsäure wird die erhaltene Harznaphthalösung nach Neutralisieren der vorhandenen Säure durch Alkali mit einer Säure, die schwächer ist als Schwefelsäure, z. B. Salzsäure, vor der Destillation gewaschen. Man kann die Neutralisation mit Alkali weglassen und die saure Lösung direkt mit Salzsäure waschen. S.

Amerikan. Patent Nr. 1327904. W. C. Carter, Radnor, Ohio. (The Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, Ohio). Verfahren zum Imprägnieren von Geweben. Man erhitzt das Garn oder Gewebe in einem heißen Dampf und bringt es danach in Berührung mit einer verhältnismäßig kalten Flüssigkeit, welche das Ueberzugsmittel enthält. Durch Kondensation der Dämpfe bildet sich ein Vakuum, welches die Imprägnierung bewirkt. S.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39)

D. R. P. Nr. 327913 vom 18. Februar 1919. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser in Wandsbek. Verfahren zur Herstellung gummi- oder linoxynartiger Körper. Man fällt eine schwachalkalische Naphthenseifenlösung nur so lange mit Aluminium- oder Chromsalzen aus, bis ein Niederschlag der hexanaphthenkarbonsauren Salze entsteht und erhitzt die so erhaltenen naphthensauren Salze auf Temperaturen von 160° C. Die Massen besitzen nicht den widerlichen Geruch, der den bekannten Naphthenaten anhaftet. Fr.

D. R. P. Nr. 327974 vom 5. Mai 1916. Carl Mayer und Emilie Heck in München. Verfahren zur Umwandlung dünner Platten oder Blätter, sowie dünnwandiger Hohlkörper aus Gelatine oder Viskose in wasserfeste, biegsame und unentflammbare Gebilde. Man behandelt die Gelatinekörper mit einer Lösung von Nitrozellulose oder Azetylzellulose, die Essigsäure oder Eisessig enthält. Der Lösung kann man noch Oele, Glyzerin, Azeton, Amylazetat, Benzol usw. zusetzen. Fr.

D. R. P. Nr. 328610 vom 20. Februar 1917. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von weichen und elastischen Vulkanisaten. Es wurde gefunden, daß Metalloxyde, wie Antimonpentoxyd oder Superoxyde, wie Bleisuperoxyd, wie überhaupt alle Verbindungen anorganischer oder organischer Natur, die bei Temperaturen, wie sie bei der Vulkanisation erreicht werden, gegebenenfalls in Gegenwart von anderen Füllmitteln, einen Teil ihres Sauerstoffes abgeben, zusammen mit Aminen oder Ammoniakverbindungen aliphatischer oder aromatischer Natur oder ihren Derivaten und Salzen dem Kautschuk, Regeneraten oder künstlichen Kautschukarten zugesetzt, vulkanisationsbeschleunigend wirken. Hierdurch wird erreicht, daß das Vulkanisat neben den durch die Metalloxyde und Superoxyde hervorgerufenen Eigenschaften, die durch die Amine oder Ammoniakverbindungen verursachten aufweist. Sie zeigen größere Dehnung, Festigkeit und Elastizität als die Vulkanisate, die diese Kombination nicht enthalten. Fr.

D. R. P. Nr. 328611 vom 3. Februar 1917, Zusatz zum Patent Nr. 323088. Stanley John Peachey in Heaton Mersey bei Manchester, England. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichem oder künstlichem Kautschuk oder kautschukartigen Substanzen. Dem Kautschuk werden vor der Vulkanisation neben Schwefel kleine Mengen Nitrosophenol oder seine Homologen zugesetzt. Fr.

Oesterr. Patent Nr. 80630. Hans Steiner in Wien. Verfahren zur Herstellung von Imitationen von Zelluloid, Galalith usw. Geschliffenes Holz wird mit Leim getränkt, mit einer beliebigen Farbe, die mit einem Lacküberschuß, Zelluloselösungsüberschuß usw. auf das homogenste verrieben wurde, überzogen, nach Bemusterung oder Effektgebung mit Zelluloseesterüberzug versehen, geschliffen und poliert. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die polnische Kunstseidenfabrik zu Tomaszow, die vor dem Kriege 7500 kg Kunstseide täglich herstellte, wird binnen kurzem den Betrieb wieder aufnehmen. Die Fabrik beabsichtigt mehr als 1000 Arbeiter zu beschäftigen. Sie konnte infolge Mangels an den wichtigsten Rohstoffen in Polen ihren Betrieb bisher nicht aufnehmen. Sie beginnt zunächst mit einer Tagesleistung von ungefähr 500 kg.

Die **Holz-Imprägnier-Werke, Gesellschaft m. b. H.** in Prag, wurden in eine Aktiengesellschaft unter der Firma „Konsca" A.-G. Holzimprägnierwerke und Chemische Fabriken in Prag umgewandelt. Der bisherige Leiter der Holzimprägnierwerke, Ingen. Willy Kienberg wurde zum Generaldirektor des neuen Unternehmens und der im Ausland befindlichen Schwestergesellschaften bestellt.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

39b, 5. W. 52056. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Akt.-Ges., Berlin. Verfahren zur Umwandlung von Schießwolle in Lackwolle oder ähnliche Produkte. Zus. z. Anm. W. 51783. 12. II. 19.

39b, 6. R. 47805. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen. 12. VI. 19.

39b, 8. K. 69847. Kunst-Rohstoff-A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung hornartiger Massen aus Phenolen und Formaldehyd unter Benutzung von alkalischen Kondensationsmitteln. 9. VIII. 19.

28a, 9. I. 19801. Adolf G. Cl. Jacobsen, Berlin-Friedrichsfelde. Imprägnier- und Schmierverfahren für Leder aller Art. 19. VIII. 19.

12c, 1. F. 45378. Dr. Walter Fornet, Marburg, Lahn. Verfahren und Vorrichtung zum selbsttätigen ununterbrochenen Mischen von Dämpfen leichtsiedender Flüssigkeiten mit anderen Flüssigkeiten. 29. IX. 19.

23c, 1. M. 65068. Dr. M. Melamid, Freiburg i. B. Verfahren zum Umwandeln von Teeröl in neutrale, für Schmierzwecke geeignete Oele. 11. III. 19.

22h, 2. F. 44945. Peter Friesenhahn, Berlin-Grunewald. Verfahren zur Herstellung flüssiger Trockenstoffe (Sikkative) und Bindemittel für Lacke und Anstrichfarben. 24. VII. 19.

54e. Sch. 56786. Max Schönbeck, Schandau, Elbe. Verfahren zur Herstellung einer bearbeitungsfähigen Masse aus organischen Rohstoffen. 21. XI. 19.

22g, 3. D. 37210. Dr. Henry Vail, Dunham, New York, V. St. A. Verfahren zur Herstellung eines löslichen trockenen Verdichtungsmittels, insbesondere für Kalk- und Temperafarben. 25. II. 20.

22g, 14. Sch. 57876. Josef Schreiber, Köln-Sülz. Plastische Masse zur Reinigung von Gummiwäsche. 24. III. 20.

29b, 3. Sch. 58527. Dr. Erich Schülke, Hannover. Verfahren zur Herstellung von Alkalizellulose. 14. VI. 20.

22g, 6. F. 44811. Dr. Karl Siegfried Fuchs, Neu Isenburg, Hessen. Verfahren zur Herstellung eines dauerhaften Anstrichmittels. Zus. z. Pat. 320011. 24. VI. 19.

22g, 10. B. 84657. H. Th. Böhme A.-G. Chem. Fabrik. Chemnitz. Verfahren zur Herstellung von mit Wasser zu haltbaren Emulsionen mischbaren Präparaten. 2. X. 17.

Erteilungen.

39b, 6. 330204. Köln-Rottweil, Akt.-Ges., Berlin. Verfahren zur Herstellung spezifisch leichter, elastischer Massen aus chemisch gehärteter Zellulose. 14. VI. 19.

39b, 1. 330741. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Verhinderung der Oxydation synthetischer kautschukartiger Produkte. 27. II. 18.

23b, 4. 302488 „K". K. Wimmer, Bremen, Holzhafen. Leuchtstoff, umgeschrieben auf Tetralin-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 23. VII. 15.

23c, 1. 330970. Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, G. m. b. H., Essen. Verfahren zur Herstellung von Schmiermitteln aus Teerdestillaten. 24. VI. 19.

22g, 5. 331050. Peter Friesenhahn, Berlin-Grunewald. Verfahren zur Herstellung von Schuhcremes, Bohnermassen, Metallputzmitteln u. dgl. 5. VII. 19.

22h, 2. 330670. Rostschutz-Farbwerke Dr. Liebreich, G. m. b. H., Berlin-Reinickendorf. Verfahren zur Herstellung von nicht verseifenden Oelen, Firnissen, Oellacken, Oele enthaltenden Pasten sowie Kittmitteln. 25. XII. 19.

12f, 2. 350940. Porzellan-Manufaktur, Berlin. Doppelwandiges aus einem einzigen Stück Porzellan bestehendes Vakuumgefäß. Zus. z. Pat. 320781. 16. XI. 17.

12o, 25. 324861. Tetralin-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Verfahren zur Darstellung hydrierter Naphthaline. 25. II. 15.

12o, 25. 324862. Tetralin-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Verfahren zur Reinigung technischen Naphthalins, insbesondere für die Darstellung hydrierter Naphthaline. Zus. z. Pat. 324861. 1. VIII. 15.

8a, 5. 330713. Arthur Hammer, Berlin. Verfahren zum Reinigen von öligem Textilgut, Putzlappen u. dgl. und zur Wiedergewinnung des Oeles unter Verwendung einer heizbaren Zentrifuge. 29. IX. 17.

8a, 27. 330714. Dr. Wilhelm Lohmann, Bielefeld. Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren und Ueberziehen von Stoffbahnen mit einer in flüssigen Lösungsmitteln löslichen Masse unter Wiedergewinnung des Lösungsmittels. 12. IV. 19.

Gebrauchsmuster:

39b. 755922. Georg Meyer, Berlin. Galanteriewaren aus Kunststoffen mit Duftstoffen. 26. IX 19.

Oesterreich.

Aufgebote.

39b. A. 3539 18 Reinhard Mannesmann in Remscheid-Bliedinghausen. Verfahren zum Herstellen von Gebrauchsgegenständen aus den Kondensationsprodukten von Phenolen und Aldehyden: Als Stoff für die durch Ab- und Ausschmelzen zu entfernenden Formen oder einen Teil derselben, wie Kerne usw. wird Schwefel benutzt. Ang. 22. VI. 18. (Deutsches Reich).

8f. A. 4618 18 Gebr. Heyl & Co. A.-G. in Charlottenburg. Verfahren zur Imprägnierung von Papiergewebe: Als Imprägnationsmittel werden Gemische von Holzteer bezw. Holzteerölen mit Zelluloseesterlösungen, insbesondere solchen in Amylazetat verwendet. Ang. 16. VIII. 18. (Deutsches Reich).

Erteilungen.

39 b. 82089 Farbenfabrik Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. Verfahren zur Gewinnung von weichen und elastischen Vulkanisaten großer Festigkeit und Dehnbarkeit. 15. III. 20 ab.

39 b. 82164 Fa. Gummi, Limited, London. Verfahren zur Herstellung homogener Massen aus Kolloiden, Glyzerin und Mineralölen. 1. VIII. 14 ab.

38 d. 82432 François Debove, Industrieller in Ville d'Avray. Verfahren und Vorrichtung zum Behandeln mit Korkstopfen. 15. VI. 15 ab.

39 a. 82765 Mario Legre, Industrieller in Vercelli (Italien). Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Horn. 15. XII. 16 ab.

39 a. 83511 Raymond Beach Price, Fabrikant in New-York. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus einer vulkanisierbaren plastischen, gegebenenfalls Fasermaterial enthaltenden Masse. Beginn: 15. VII. 20.

39 b. 82802 Thom. Daniel Kelly, Ingen. in Southend-on-Sea (England). Herstellung einer als Gummiersatz oder als Kittmittel brauchbaren Masse. Beginn: 1. VI. 15.

39 b. 82803 Louis Collardon in Glen Lyn (England). Herstellung hartgummiähnlicher Massen. Beginn: I. VI. 15.

39 b. 82804 Dr. Edward Matthews, Chemiker in London. Herstellung von Butadien und seinen Homologen.

39 b. 82805 Fa. Rubber Company Limited in Manchester. Verfahren zum Regenerieren von vulkanisiertem Kautschukabfall. Beginn: 15. X. 15.

39 b. 82806 Rob. Dodd, Chemiker in London. Herstellung einer halbplastischen Masse aus Sojabohnen. Beginn: 15. X. 15.

39 b. 82807 John Peachey, Dozent der Chemie in Stockport (England). Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichem oder künstlichem Kautschuk oder kautschukartigen Substanzen. Beginn: 1. VII. 15.

39 b. 82808 Henry Debauge, Fabrikant in Paris. Vorrichtung zum Entschwefeln von vulkanisiertem Kautschuk. Beginn: 15. IV. 17.

39 b. 82809 Carlo Pacchetti, Fabrikbesitzer in Mailand. Verfahren zur Herstellung einer Gleitschutzmasse. Beginn: 15. VI. 17.

39 b. 82847 Deutsche Kunsthorn-Ges. in Hamburg. Herstellung plastischer Massen aus Kasein. Beginn: 15. VII. 19.

39 b. 82848 Ferd. Ringer, Fabrikdirektor in Wien. Herstellung plastischer Massen aus Papier, Holz u. dgl. mit Leim und Formaldehyd. Beginn: 15. IV. 20.

39 b. 82959 Vikt. Thomas, Direktor in Clermont-Ferrand (Frankreich). Verfahren zum Vulkanisieren von Gegenständen aus Kautschuk, Kautschukersatz oder dgl. Beginn: 15. VI. 14.

39 b. 82990 Franc. Sebreil, Chemiker in Villeurbanne Herstellung eines plastischen Kaseins. Beginn: 1. VII. 14.

39 b. 83022 Deutsche Kunsthorn-Ges. in Hamburg. Herstellung plastischer Massen aus Kasein. Beginn: 15. V. 19.

39 b. 83052 A. Heinemann, Chemiker in London. Verfahren dem synthetischen Kautschuk die elastischen und nervigen Eigenschaften des natürlichen Produkts zu geben. Beginn: 15. XI. 12.

39 b. 83275 Dr. Fritz Grünwald, Chemiker in Wien. Herstellung eines Kunststoffes aus Hartgummistaub unter Zusatz von Phenolformaldehydkondensaten mit überschüssigem Phenol. Beginn: 15. XII. 16.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Otto Grub in München. Druck von Kastner & Callwey München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

herausgegeben von **Dr. Richard Escales,** (München)

1. Februarheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen österr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15: für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26. | **11. Jahrg. Nr. 3**

INHALT:

Ein neues Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk.

Von Dr. Wilhelm.

Kautschuk wurde bisher entweder durch Erhitzen mit Schwefel (Heißvulkanisation) oder durch Behandeln des Kautschuks mit einer Lösung von Schwefelchlorür in Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff (Kaltvulkanisation) vulkanisiert. Neuerdings wurde von Stanley John Peachey in Stockport, England, ein Verfahren gefunden, nach dem es gelingt, den Kautschuk mit Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur zu vulkanisieren. Das Verfahren beruht darauf, daß man den Schwefel in der Kautschukmasse erzeugt, der so abgeschiedene Schwefel scheint besonders wirksam zu sein. Das Verfahren ist von dem Erfinder in der britischen Patentschrift 129826 beschrieben: Kautschuk wird, zweckmäßig in Form von dünnen Fellen oder Films, oder in Lösung abwechselnd mit Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, behandelt. Die beiden Gase diffundieren in den Kautschuk oder lösen sich in der Kautschuklösung, ihre Einwirkung bewirkt innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit Vulkanisation bei gewöhnlicher Temperatur. Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Schwefelwasserstoff in Gegenwart von geringen Mengen Feuchtigkeit Schwefel, der sich in seinen physikalischen Eigenschaften von dem gewöhnlich zum Vulkanisieren von Kautschuk benutzten Schwefel unterscheidet. Während man mit dem gewöhnlichen Schwefel den Kautschuk nur bei höherer Temperatur vulkanisieren kann, gelingt sie mit dem durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Schwefelwasserstoff entstandenen Schwefel bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Möglicherweise entstehen hierbei Zwischenprodukte, wie Thionsäuren, die bei dem Vulkanisationsprozeß eine Rolle spielen.

Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man den Rohkautschuk in dünnen Fellen, trocken oder mit dem normalen Feuchtigkeitsgehalt oder nach dem Benetzen mit einem Lösungsmittel, wie Benzol, für einige Zeit gasförmigem Schwefeldioxyd aussetzt; die Länge der Einwirkung hängt von der Dicke des Rohkautschukfells ab. Dann bringt man den Kautschuk in eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoff und läßt ihn darin so lange liegen, bis er nicht mehr nach Schwefeldioxyd riecht. Die abwechselnde Behandlung mit den beiden Gasen kann erforderlichenfalls so oft wiederholt werden, bis der gewünschte Vulkanisationsgrad erreicht ist. Man kann den Rohkautschuk auch zuerst mit Schwefelwasserstoff und dann mit Schwefeldioxyd behandeln, jedoch ist das zuerst beschriebene Verfahren vorzuziehen. Man kann das Verfahren auch in der Weise ausführen, daß man den mit Schwefeldioxyd behandelten Kautschuk in eine Lösung von Schwefelwasserstoff in Benzol oder einem anderen Lösungsmittel taucht und das Verfahren so oft wiederholt, bis der gewünschte Vulkanisationsgrad erzielt ist.

Die Vulkanisation des gelösten Kautschuks ist besonders geeignet, die Wirkung des neuen Verfahrens zu veranschaulichen. Die Lösung von Kautschuk in Benzol wird mit Schwefeldioxyd gesättigt. In diese Lösung leitet man alsdann Schwefelwasserstoff, oder man vermischt sie mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde, oder mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff in Benzol. Man kann natürlich auch so verfahren, daß man eine Lösung von Kautschuk mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann mit einer Lösung von Schwefeldioxyd in Benzol vermischt. In verhältnismäßig kurzer Zeit nimmt bei gewöhnlicher Temperatur die Viskosität der Lösung allmählich zu, schließlich gerinnt die Lösung und bildet eine Gallerte, die nicht mehr in Benzol löslich ist und den Kautschuk in vulkanisiertem Zu-

stande enthält. Läßt man das Lösungsmittel verdunsten, so erhält man den vulkanisierten Kautschuk in der gegewöhnlichen Form. Das Gerinnen der Lösung ist zuweilen mit einer Abtrennung eines Teiles des Lösungsmittels verbunden, dieses kann man abgießen und den Rest verdampfen lassen. Die zur Verwendung kommenden Lösungsmittel müssen frei von Pyridin oder anderen basischen Verbindungen sein, weil ihre Gegenwart eine Verzögerung der Vulkanisation bewirkt.

Ueber die technischen Vorteile und die Möglichkeiten der praktischen Verwertung dieses Verfahrens finden sich nähere Angaben in „The India Rubber World", 1920, Seite 787—89, Gummi-Zeitung, 35. Bd., Seite 145—146. Zunächst kann das Verfahren überall da mit Vorteil angewendet werden, wo bei der Heißvulkanisation eine Schädigung der Zusatzstoffe eintritt. Ferner könnte man eine Anzahl neuer Zusatzstoffe benutzen, deren Verwendung wegen ihrer Zersetzlichkeit bei der Vulkanisationstemperatur bisher ausgeschlossen war. Zur Herstellung von gummierten Stoffen kann man die mit Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd getränkte Kautschukmasse mit der Streichmaschine auf das Gewebe aufbringen. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die schwefelfreie Kautschukmasse aufträgt und dann ohne Anwendung von Hitze mit den Gasen behandelt. Ferner kann man die nach diesem Verfahren erhältliche Kautschukmasse als Ersatz für das oxydierte Leinöl bei der Herstellung von Linoleum verwenden; man würde hiernach ein billigeres und haltbareres Linoleum erhalten. Schließeignet sich in der Kälte vulkanisierende Masse besonders zum Ausbessern schadhafter Kautschukartikel und zur Herstellung von Kautschukzement, letzterer könnte den tierischen Leim ersetzen. Bei der Papierfabrikation könnten durch Zusatz dieser Kautschukmasse die Fertigfabrikate, wie Büchsen, Kartons, Papier, zäher, dehnbarer und wasserdicht gemacht werden. Auch bei der Herstellung von Formartikeln hat das neue Verfahren den Vorteil, daß man als Formmaterial Gips und poröse Stoffe verwenden kann, damit das Wasser usw. entweichen kann.

Referate.

Zellon, Zellonlacke und Zellonkitte. (Der Weltmarkt, 1920, Nr. 40, S. 793.) Zellon ist bekanntlich eine nach den Patenten von Dr. Eichengrün durch die Rheinisch-Westfälische-Sprengstoff A.-G. in Köln hergestellte plastische Masse, welche ihrem Charakter und ihren Haupteigenschaften nach als unbrennbares respektive feuersicheres Zelluloid bezeichnet werden kann. Es wird ebenso wie Zelluloid in transparenten, farblosen oder farbigen Scheiben, in Platten, Stäben oder Röhren, farblos, schwarz, weiß, schildpatt, elfenbein oder in bunter Färbung hergestellt und dient im wesentlichen zu den gleichen Zwecken wie Zelluloid. Seine Anwendungsgebiete sind jedoch infolge des großen Vorzugs seiner Unbrennbarkeit wesentlich vielseitiger. Von letzterem unterscheidet es sich aber auch noch dadurch, daß Zelluloid nur in einem Härtegrad hergestellt werden kann, während Zellon nicht nur in einer dem Zelluloid entsprechenden normalen Härte, sondern auch unter dem Namen Hartzellon in einer wesentlich härteren, unter dem Namen Weichzellon in einer weichen, fast lederartigen Qualität erzeugt wird.

Die Zellonlacke, die von den Zellonwerken Dr. Arthur Eichengrün, Charlottenburg, fabrikmäßig hergestellt werden, sind aus den gleichen oder ähnlichen Grundsubstanzen zusammengesetzt wie das feste Zellon und entsprechen ihm insofern, als die beim Trocknen der Zellonfabrikate entstehenden Schichten mit dem festen Zellon mehr oder weniger identisch sind. Die Zellonlacke enthalten im Gegensatz zu allen anderen Lacken weder Oele oder Harze noch Teer, Wachs, Asphalt, Paraffin oder analoge Substanzen. Sie bilden sowohl der Zusammensetzung, als auch der Wirkung nach eine vollkommen neue Klasse von Lacken, da sie nicht wie alle andern gebräuchlichen Lacke nur durch Anhaften auf einer Unterlage zusammenhängende Schichten bilden, sondern beim Auftrocknen an sich vollkommen homogene, in sich geschlossene, zähe, filmartige Schichten erzeugen, die über den mit ihnen behandelten Körper einen einheitlichen Ueberzug bilden, der auch ohne Unterlage seinen Zusammenhang nicht verliert und niemals brüchig oder rissig wird. Die Zellonlackschichten entsprechen somit einem Ueberzug mit festem Zellon.

Die Zellonlacke werden bezüglich der Schichten, die sie bilden, in allen Weichheitsgraden hergestellt. Während das feste Zellon nur in drei Härten (hart, normal und weich) erzeugt wird, können unzählige Zellonlacksorten hergestellt werden, die nicht nur dem Hart-, Normal- respektive Weichzellon entsprechende Schichten bilden, sondern auch solche, die jede denkbare Zwischenstufe von der weichgummiartigen Biegsamkeit und Weichheit bis zur mechanisch kaum verletzbaren Festigkeit und Glashärte aufweisen.

Die Zellonlacke werden in allen Viskositätsgraden (vom dünnflüssigsten, zaponartigen Lack bis zur zähesten gummiartigen Paste) in allen Konzentrationsgraden (zur Erzeugung von mikroskopisch feinen Schichten bis zu den dicksten Ueberzügen), für alle Arbeitsmethoden respektive Auftragsverfahren (zum Streichen, Spritzen, Tauchen, d. h. zum Auftrag mittels Pinsel, Spritzpistole, Lackiermaschine, Rackel, Streichmesser oder Spreadingmaschine) in allen Farben (farblos, farbig, transparent, schellackgelb und buntfarbig, sowie deckend gefärbt in allen Nuanzen), matt bis hochglänzend und bei normaler Temperatur rasch oder in jeder gewünschten Zeit auftrocknend, hergestellt. Die Zellonlacke sind neutrale Flüssigkeiten, die nicht ätzen, Gewebe aus Wolle, Baumwolle, Leinen, Hanf, Jute, Flachs, Papier, Faserstoffe usw. nicht angreifen und auf Metallen nicht oxydierend, auf Kupfer auch nicht grünspanbildend, noch sonst irgendwie zerstörend wirken. Lösungsmittel einzelner Zellonlacke, die allerdings nicht zum Auftrag auf Kupfer bestimmt sind (z. B. Rostschutzlack, Holzlack usw.) rufen allerdings auf Kupferkörpern, speziell wenn die Oberfläche derselben schon vor der Zellonierung oxydiert war, eine leichte Grünfärbung hervor, die jedoch keine Grünspanbildung, sondern lediglich eine Farbenreaktion ist. Mit Oelen, Fetten, Wachs, Erdwachs, Paraffin vertragen sich Zellonlacke nicht, d. h. sie geben mit denselben in Berührung gebracht; eine nie trocknende, klebrige Masse. Trockene Zellonschichten üben auf diese Stoffe keine Wirkung aus und werden von denselben auch nicht angegriffen.

Da nur die harten, weniger biegsamen Zellonschichten ein hohes Isolationsvermögen und eine absolute Widerstandsfähigkeit gegen Alkohol, Benzin und dergleichen besitzen, es in vielen Fällen aber notwendig sein wird, diesen harten Zellonschichten eine gewisse Biegsamkeit und Elastizität zu geben, die wiederum nur den weicheren und weniger isolierenden Zellonlackschichten eigen sind, wird es in diesen Fällen nötig sein, Schichten verschiedener Härtegrade übereinander zu lagern, wodurch dann eine Doppelschicht entsteht, welche die gewünschten Eigenschaften aufweist.

Die speziell als Grundier- und Metallacke in den Handel gebrachten Zellonlacke haften gut auf glatten Unterlagen wie Metallen und Hartholz (auch poliertem) und blättern auch von Beton, Mauerwerk und ähnlichen Unterlagen nicht ab. Die farblosen, transparenten und Zellonhartlacke haften auf derartigen Unterlagen nur nach einem Grundierlackvorstrich vollkommen. Durch den Umstand, daß die Zellonlacke auf den mit ihnen behandelten Körpern in sich geschlossene Ueberzüge bilden, ist eine Grundierung jedoch in jenen Fällen unnötig, wo diese Ueberzüge infolge der Form der Körper, auf die sie aufgebracht sind, sich nicht abstreifen lassen, auch wenn sie am Körper selbst nicht vollkommen haften.

Die Zellonklebelacke sind im wesentlichen den übrigen Zellonlacken in jeder Beziehung vollkommen gleich. Ihr Vorteil gegenüber anderen Klebemitteln ist die unbedingte Wasserfestigkeit der mit ihnen hergestellten Klebestellen und ihre außergewöhnlich hohe Klebekraft, die auch von der Einwirkung verschiedener Agentien nicht beeinträchtigt wird. Der Weichheitsgrad, der von den Zellonklebelacken hergestellten Schichten, ist auch analog denen der anderen Zellonlacke beliebig variabel, ebenso ihr Konzentrationsgrad und ihre Auftrocknungsdauer. Sie werden transparent oder deckend, weiß und in verschiedenen Sorten geliefert, die den jeweilig aneinander zu klebenden Materialien angepaßt sind.

Mit Zellonklebelösungen lassen sich Körper aus Holz, Metall, Porzellan, Glas, festem Zellon, Zelluloid, Gewebe aus Wolle, Baumwolle, Leinen, Papier, Faserstoffen, Pappe, Preßspan, Glimmer (Mikanitfolien), Kohle usw. mit Körpern aus dem gleichen Material oder einem der andern genannten vollkommen fest verbinden.

Die Zellonkitte trocknen zu einer nie spröde, brüchig oder rissig werdenden, sondern immer schneidbar bleibenden Masse auf, der ebenso wie den Zellonlackschichten jede gewünschte Härte gegeben werden kann. Sie sind gut isolierend, witterungsbeständig, wasser-, öl-, fett- und petroleumfest und können durch Aufbringen einer entsprechenden Zellonlackschicht auf ihrer Oberfläche gegen Einwirkungen von außen geschützt werden. Zellonkitte werden je nach Erfordernis in verschiedenen Konzentrationsgraden (spachtelfertig, dick- oder dünnflüssig) und in verschiedenen deckenden Farben (weiß, grau, schwarz) hergestellt. Im allgemeinen werden die Zellonkitte wie die anderen Kittfabrikate verwendet, doch haben sie infolge ihrer Eigenschaften bedeutend größere Anwendungsmöglichkeiten als andere Kitte.

Es folgen einige Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Zellonlackschichten. Die Zellonlacke werden seit Jahren in allen Zweigen der elektrotechnischen Industrien, wie im Motor- und Freileitungsbau, Schalttafel- und Apparatebau, in der Kabel- und Draht-



industrie, in der Textilindustrie zur Ausrüstung von Baumwoll-, Papier- oder sonstigen Faserstoffgeweben, zu Wachstuchen und Kunstleder, in der Flugzeugindustrie zum Spannen der Tragflächen, in der Wäscheindustrie zur Verarbeitung auf Leinen-, Papier-, Holz- oder Metallkragen zu Dauerwäsche, sowie in vielen anderen Industrien zu Veredelungszwecken, das heißt zum Ueberziehen von Holz, Metall oder beliebigen Teilen mit zelluloidartigen, jedoch unbrennbaren Schichten verwendet, um dem damit behandelten Körper das Aussehen und die Eigenschaften anderer Materialien wie Hartgummi, Elfenbein usw. zu geben.

Dr. Gustav Bonwitt, Verwendung und Verarbeitung von Azetylzellulosen. (Chemik.-Ztg., 1920, Nr. 154, S. 973—975.) Unter dem Begriff „Azetylzellulose“ werden praktisch zwei Arten, nämlich das chloroform- und tetrachloräthanlösliche Triazetat und das azetonlösliche Zellulosehydroazetat, verstanden. Letzteres wurde von Miles und fast gleichzeitig von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Eichengrün) etwa um 1905 gefunden. Während das erstere aus seinen Lösungen vollkommen wasserfeste Films hinterläßt, ist letzteres wasserempfindlich. Beide sind nicht explosiv und hinterlassen elastische zähe Häutchen.

Das Hauptanwendungsgebiet der Azetylzellulosen ist die Herstellung von Lacken, die in der Hauptsache in der Flugzeugindustrie Verwendung finden. Während der Absatz dieser Lacke vor dem Kriege verhältnismäßig gering war, steigerte er sich während des Krieges zu ganz gewaltigen Dimensionen und zwar nicht nur in den Zentralstaaten, sondern in der ganzen Welt, da der Azetylzelluloselack „der“ Flugzeuglack war und ist. Außer in der Flugzeugindustrie werden die Lacke, wenn auch in bescheidenerem Umfange, zur Imprägnierung von Geweben, z. B. zur Herstellung von Dauerwäsche, und in der Elektrotechnik als Isolierlacke benutzt. Gegenüber diesen Verwendungsgebieten der Azetylzellulose sind alle anderen augenblicklich gering. Obgleich zwar die Azetylzellulose plastische Massen liefert, welche bei richtiger Herstellung dem Zelluloid in den meisten Fällen ebenbürtig sind, vor ihnen aber den großen Vorzug der Nichtexplosivität und geringen Feuersgefahr besitzen, ist ihre Anwendung dadurch stark beschränkt, daß wegen der vielen Mißerfolge eine Abneigung gegen diese Massen besteht. Hinzutritt, daß der in Frage kommende Patentbesitz bis vor kurzem in verschiedenen Händen verzettelt lag.

Als weiteres Hauptanwendungsgebiet wäre die Fabrikation photographischer Films zu nennen, besonders diejenige von Kinematographenfilms. Hierbei spielt bekanntlich die Feuersgefahr eine große Rolle und die häufigen schweren Unglücksfälle, die fast zu einer ständigen Rubrik in der Tagespresse Anlaß geben, zeigen immer wieder, daß auch die beste Feuerverhütungsvorschrift und -einrichtung keine untrügliche Sicherheit bei der Benutzung von Zelluloid-Kinofilms gewährleistet. Aus diesem Grunde sind bereits in vielen Ländern vor dem Kriege Gesetze erlassen, welche die Einführung von unentflammbaren (Azetylzellulose-) Films vorschreiben So z. B. verordnete der Polizeipräfekt von Paris am 13. November 1913, daß „der Gebrauch von kinematographischen Films aus Zelluloid oder anderem leicht entflammbaren Material in öffentlichen Theatern verboten ist“, und daß diese Filme durch „schwerentflammbare Films (Azetylzellulosefilms)“ zu ersetzen sind. Aehnliche Verordnungen aus den Jahren 1913 und 1914 bestehen für viele andere Städte, wurden durch den Krieg jedoch außer Kraft gesetzt. Es ist aber zu erwarten, daß sie in absehbarer Zeit in allen Ländern wieder eingeführt werden, wenn auch der unentflammbare Azetylzellulosefilm dem Zelluloidfilm gegenüber einige vermeintliche Nachteile besitzt und sein Gestehungspreis wegen der Verwendung des teuren Essigsäureanhydrids und Eisessigs ein höherer sein muß als der Preis des aus Nitrozellulose bestehenden Zelluloidfilms. Der Azetylzellulosefilm aus Zellulosehydroazetat ist nicht vollkommen wasserfest, infolgedessen dehnt er sich beim Entwickeln in den Entwickler- und Fixierbädern aus und schrumpft beim Trocknen zusammen. Dies liegt nicht nur am verwendeten Azetat, sondern an der Art des benutzten Lösungsmittels sowie seiner im Film zurückbleibenden Menge. So verhält sich z. B. von zwei Films aus der gleichen Azetylzellulose derjenige weit günstiger, welcher mittels eines hochsiedenden, schwer verdunstenden Lösungsmittels hergestellt wird, als ein aus flüchtigem Lösungsmittel gefertigter.

	Zelluloidfilm	Azetylzellulosefilm mit flüchtigen Lösungsmitteln	Azetylzellulosefilm mit hochsiedenden Lösungsmitteln
	Prozent	Prozent	Prozent
Längung des Films (im Wasser) . . .	0,6	1,55	0,5
Schrumpfung nach dem Trocknen (unter die ursprüngliche Länge)	0,5	0,5	0,5

Die Apparatur beim Kinematographen gestattet eine Gesamtschrumpfung des Films, die während eines Zeitraumes von 6 Monaten 1,25 Prozent nicht überschreiten soll. Es ist daher aus obiger Tabelle ersichtlich, daß ein Azetylzellulosefilm richtiger Herstellung ohne weiteres Verwendung finden kann. Anders liegen die Verhältnisse allerdings mit Bezug auf die Reiß- bezw. Zugfestigkeit. Hier ist der Azetylzellulosefilm dem Zelluloidfilm gegenüber im Nachteil, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

	Zelluloidfilm	Azetylzellulosefilm mit flüchtigen Lösungsmitteln	Azetylzellulosefilm mit hochsiedenden Lösungsmitteln
	Prozent	Prozent	Prozent
Scherenreißfestigkeit	80—90	44	67

Außer für kinematographische Zwecke werden Azetylzellulosefilms für Prägefolien und neuerdings in der Zigarettenindustrie als Mundstücke an Stelle von Metallfolien mit großem Erfolge benutzt.

Die Verarbeitung von Azetylzellulose zu den einzelnen Verwendungszwecken geschieht in der Praxis wie nachstehend beschrieben: Für die Herstellung von Azetylzellulose-Lacken als Ersatz für Japanlack wird die Azetylzellulose in Rührtrommeln oder Rührgefäßen derart aufgelöst, daß je nach ihrer Verwendung leicht flüchtige bezw. hochsiedendes Lösungsmittel allein, oder im Gemisch miteinander benutzt werden. Als leichtflüchtiges Lösungsmittel kommt hauptsächlich Azeton in Frage, als hochsiedendes z. B. Milchsäureäthylester. Das idealste Lösungsmittel wäre Tetrachloräther, seine Verwendung ist jedoch wegen der Giftigkeit der Dämpfe in solchen Fällen nicht angebracht und sogar stellenweise verboten, wo die Lackverarbeitung nicht mechanisch in vollkommen geschlossenen Apparaten geschieht.

Ein besonderes Herstellungsverfahren für Azetylzelluloselösungen hat Eichengrün vorgeschlagen. Er benützt ein Gemisch von Nichtlösungsmitteln (Alkohol und Benzol), die einzeln nicht, gemeinsam aber in der Wärme die Azetylzellulose zu dicken sirupösen Lakken lösen. Nach dem Erkalten fallen die Azetylzellulosen wieder aus, gehen aber bei gelindem Anwärmen erneut in Lösung. — Sollen den Lacken irgendwelche weichmachende Zusätze zugegeben werden, so können folgende Stoffe Verwendung finden: Resorzindiazetat (dieses in Mengen von 1—2 Prozent zugefügt, hinterläßt kautschukartige Folien, welche z. B. an Stelle von Guttapercha Anwendung finden können), Phtythalsäureester, Zyklonexanon, Triazetin u. a, sie verleihen den Überzügen große Geschmeidigkeit.

Solche Lacke werden z. B. für die Fabrikation von Dauerwäsche verwandt, indem der Lack, bei großer Verdünnung, durch Tauchen des Stoffkragens oder maschinell als hochkonzentrierte Masse auf diesen aufgetragen wird. Nur das letzte Verfahren führt zu einwandfreien Produkten.

Die Verwendung von Azetylzelluloselösungen zur Isolation elektrischer Drähte ist schon frühzeitig versucht worden, führte jedoch bis vor kurzem stets zu Mißerfolgen, bis es Verfasser dieses Aufsatzes neuerdings gelang, einwandfreie Drahtisolierungen herzustellen. Azetylcellulose ist ein sehr guter elektrischer Isolator und infolgedessen für solche Zwecke sehr geeignet, besonders da diese Lacke nicht, wie die ebenfalls hierfür benutzten Emaillacke, bei hohen Temperaturen auf den Drähten eingebrannt werden müssen. Sie eignen sich daher besonders für feine Drähte, wie sie z. B. für Telephonspulen Verwendung finden. Die geeignetsten Durchmesser sind 0,9 mm. Durch passende Zusammensetzung der Lacke wie auch der Apparatur sind diese Verfahren jetzt so vervollkommnet, daß die bisher aufgetretenen Mängel beseitigt sind. Neben der Billigkeit in der Verarbeitung besteht der Vorteil der Verwendung von Azetylzellulose. Isolierungen besonders darin, daß der Raum für die Spulen stark reduziert wird.

Zur Herstellung von Kinofilms wird Azetylzellulose zu einem etwa 20 prozentigen Lack gelöst und dieser gut filtrierte, blasenfreie Lack auf geeigneten, meistens sich kontinuierlich fortbewegenden Maschinen vergossen. Nach dem Trocknen wird der Film mit photographischer Emulsion überzogen, nachdem er vorher zwecks Haftung der Emulsion auf der Unterlage geeignet vorpräpariert ist. Der Film wird dann in schmale Streifen zerschnitten.

Schließlich sei noch der Herstellung plastischer Massen aus Azetylzellulose gedacht, die von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A. G. nach dem Eichengrün schen Verfahren angefertigt und unter dem Namen Zellon in den Handel gebracht werden. Die Azetylzellulose wird hierbei durch zwei Nichtlösungsmittel gelatiniert und unter Zusatz von Kampherersatzmitteln, z. B. p-Toluolsulfamid und anderen, auf dem üblichen Wege der Darstellung von Celluloid verarbeitet.

H. Blücher, Plastische Massen. (Chemiker-Zeitung 1920, S. 905.) Nach einer allgemeinen Einleitung behandelt Autor zunächst die Leimmassen, dann die Papiermachémassen, hierauf Holzmassen; es schließen sich an Zellulosemassen (Zelluloid, Zellon, Zellit, Zellophan), dann Massen aus Eiweißstoffen, Kasein (Galalith, Ernolith), hierauf Harzmassen (Ambroin, Bakelit, Resinit). Verfasser begnügt sich in vorliegendem Artikel mit einer allgemeinen Uebersicht und will später einzelne plastische Massen gesondert besprechen. — Blücher weist zum Schlusse seines Aufsatzes darauf hin, daß die Zeitschrift „Kunststoffe“ sich durch Veröffentlichungen aller Art, welche dieses Spezialgebiet betreffen, sich ein wesentliches Verdienst um die plastischen Massen erworben habe. —s.

Prof. Dr. L. Lewin, Ueber giftige Extraktionsmittel für Fette, Wachse, Harze und ähnliche wasserunlösliche Stoffe. (Zeitschr. Deutsch. Oel- u. Fettind. 1920, Nr. 28.) Als Extraktionsmittel stehen hauptsächlich in Gebrauch und finden auch vielfach

als Lösungsmittel für die Herstellung von Lacken Verwendung: Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff (Tetrachlormethan), Trichloräthylen oder kurz „Tri“, Tetrachloräthylen, Dichloräthylen oder Azetylendichlorid, Tetrachloräthan oder Azetylentetrachlorid, deren Brom- und Jodverbindungen, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Amylalkohol, Allylalkohol, Popylalkohol, Cyridinalkohol (mit Pyridin denaturierter Spiritus) und Azeton (Dimethylazeton). Ferner auch Benzin, Petroleumäther, Ligroin usw. Verfasser sagt nun: Kommen solchen Stoffen chemische Wirkungen im Extraktionsgefäß zu, so werden sie sich nach ihrem Eindringen in dem Menschen (der ja mit derartigen Produkten hantieren muß) auch an den Organen in irgend einem Umfange bemerkbar machen müssen, die ähnliche extrahierbare Stoffe, nämlich Fette und fettartige Stoffe besitzen. Denn chemische Vorgänge entstehen und verlaufen nach unwandelbaren Naturgesetzen. Auch im Menschen. Die persönlichen Veranlagungen vermögen wohl Abweichungen in der Stärke der Reaktionen zu veranlassen; dem Wesen nach wird jedoch die Beeinflussung stets gleich sein, wofern nur der chemisch reagierende Stoff an diejenigen Stellen hingelangen kann, an denen er zu wirken befähigt ist. Wohl ist es möglich, daß durch den im Körper stetig im Gang befindlichen Säftestrom aus der entstandenen Fettlösung sich in Organismen z. B. dem Herzen ablagert, in denen es eine abnormale Belastung und eine Behinderung für ihre normale Funktion wird.

Bedeutungsvoller sind die akuten Funktionsstörungen, die sich im Gehirn abspielen, in das der Dampf eines solchen, zuerst durch die Atmung in die Lungen gelangten und dann durch den Blutkreislauf weitergeleiteten Extraktionsmittels gerät. Gehirn wie Nerven bestehen zum größten Teil aus einer fettartigen Masse, die allen jenen Lösungsmitteln erfolgreich zugänglich ist, die die Technik für ihre Zwecke verwendet. Es genügt der Hinweis, daß, gleichgültig ob es sich um Chloroform, Aether, Chloräthyl, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Benzin oder um andere derartige flüchtige Stoffe handelt, immer die erste Störungseinwirkung auf das Gehirn als eine kurze Erregung und die weitere, länger andauernde, charakteristische als Ausschaltung der Großgehirnfunktionen, also in Minderung, bzw. Verlust des Bewußtseins, Verlust der Empfindung und schließlich als ein schlafähnlicher Zustand kundgeben muß, dessen Dauer und Tiefe in einem Verhältnis zu Menge und Konzentration des eingeatmeten Stoffes und zu der inviduellen Empfindlichkeit des Gehirns steht.

Verfasser bespricht sodann im einzelnen die eingangs angeführten flüchtigen Flüssigkeiten; insbesondere steht er auf dem Standpunkte, Trichloräthylen Arbeitern überhaupt nicht in die Hand zu geben, und auch Azetylentetrachlorid (Tetrachloräthan) von dem Gebrauch für Lacke aus Azetylzellulose (Zellonlacke) überhaupt auszuschließen. Man hat in England beim Arbeiten mit „Cellulose vernish“ in kontrollierten Werken 70 Fälle von Gelbsucht mit 12 Todesfällen festgestellt. Selbst bei mit Pyridinbasen denaturiertem Spiritus kann der eingeatmete Dampf außer chronischen Katarrhen der zugänglichen Schleimhäute (Augen, Nase, Mund, Luftwege) nervöse Störungen, wie Schwindel, Müdigkeit, Gliederzittern, lähmungsartige Schwäche und Atmungsstörungen erzeugen.

Harold A. Levey, Zellulose-Phtalat, Herstellung und Eigenschaften. (Journ. Ind. Eng. Chem. 1920, August, pag. 743). **Da bei der chemischen Trägheit der Zellulose und dem hohen Schmelzpunkt des Phtalsäure-Anhydrids (130,84°) direkte Esterifizierung schwierig ist, so wurde Hydrozellulose verwendet (hergestellt nach dem U. S. P. 679204). In einer Flasche mit Glasstöpsel wurden 10 g Hydrozellulose und eine Lösung von 30 g Phtalsäureanhydrid mit 2,5 g geschmolzenem Chlorzink in einer möglichst geringen Menge Diäthylphtalat zusammengebracht und unter gelegentlichem Umrühren 24 Stunden lang auf 70° C gehalten. Das Produkt wurde dann sorgfältig gewaschen und bei einer 70° C nicht überschreitenden Temperatur im Vakuum getrocknet.** Nach der Analyse lag vor $C_8 H_4 O_3 \cdot 8 C_6 H_{10} O_5 \cdot 4 H_2 O = C_{56} H_{92} O_{47}$. Das Zellulose-Phtalat ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. —s

William Denham und **Hilda Woodhouse, Die Methylierung der Zellulose. II.** (Journ. of the Chem. Soc. durch die „Cellulosechemie“ Nr. 2.) Hydrolyse der methylierten Zellulose. Die früher bei der ersten und zweiten Behandlung des Zellulosematerials beobachteten Methylierungsstufen, den Formeln $C_{12} H_{19} O_9 \cdot OMe$ und $C_6 H_9 O_4 \cdot OMe$ entsprechend, wurden bei einer Wiederholung der Versuche mit einer größeren Materialmenge nicht wieder angetroffen. In der folgenden Uebersicht ist ein Vergleich gezogen hinsichtlich der Beträge an Methoxyl zwischen den Produkten, wie sie bei der aufeinander folgenden Behandlung in einer der Originalversuchsserien (siehe frühere Abhandlung) (I) entstanden, und denjenigen einer entsprechenden neuen Versuchsreihe (II).

	Konzentration der Natronlauge	Prozentgehalt an Methoxyl nach der 1.	2.	3.	4.	5. Behandlung
I.	15—18 g auf 100 ccm	8,5	19,7	23,3	25,5	24,6
II.	17 g „ 100 ccm	5,3	11,5	14,0	18,7	20,7

Die Abweichungen zwischen den Methoxylmengen in den betreffenden Stufen der zwei Serien, welche vielleicht der etwas verschiedenen Konzentration des Alkalis und der Verschiedenheit in der Menge des der Behandlung unterzogenen Materials zuzuschreiben sind, zeigen deutlich, daß die früher beobachtete Uebereinstimmung zwischen einfacher Formel und Zusammensetzung der methylierten Zellulose nur zufällig ist; die Untersuchung der Produkte der hydrolytischen Zersetzung methylierter Zellulose führt zu derselben Schlußfolgerung.

Die Hydrolyse der methylierten Zellulose wurde an dem ungelösten Teil aus der letzten Behandlung ausgeführt, die etwa 25 Proz. Methoxyl enthielt, und zwar mittels hochkonzentrierter Chlorwasserstoffsäure, nach der Methode, die Willstetter und Zechmeister für die Hydrolyse von Zellulose anwandten (Berichte 1913, 46, 2401.)

Der Prozeß, der sehr energisch verlief, aber von keinen Anzeichen tieferer Zersetzung begleitet war, lieferte eine Mischung methylierter Hexosen, welche nach den im experimentellen Teil beschriebenen Methoden getrennt wurden. Die verschieden isolierten hydrolytischen Produkte können wie folgt klassifiziert werden:

1. Eine amorphe Monomethyl-Glukose oder ein Gemisch von Monomethyl-Glukosen,
2. eine amorphe Dimethyl-Glukose oder ein Gemisch von Dymethyl-Glukosen,
3. eine kristallinische Trimethyl-Glukose,
4. eine Spur kristallinische Substanz, welche in Kristallform und Löslichkeitsgrad der Tetramethyl-Glukose ähnlich ist.

Obgleich sich die Mengen der verschiedenen Hydrolysenprodukte nicht genau angeben lassen, so ist es doch wahrscheinlich, daß die Mengen der Dimethyl-Trimethyl-Glukosen annähernd die gleichen waren; das Gewicht der Trimethyl-Glukose in kristallinischer Form betrug annähernd 10 Prozent des Gewichtes des rohen Hydrolysenproduktes, und die Anwesenheit von mehr Trimethyl-Glukose wurde durch Umwandlung der restlichen Zuckergemische in die entsprechenden Methylglukoside festgestellt, welche unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert wurden. -s.

Bücher-Besprechungen.

H. Pohle, Leipzig, **Beiträge zur Kenntnis der Kautschuke, insbesondere zweier Dimethyl-Kautschuke.** Mit 2 Abbildungen (Heft 1—2 der Kolloidchemischen Beihefte, Band XIII, 1920, Verlag Th. Steinkopff).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei Dimethylbutadienkautschuken, die von den Elberfelder Farbenfabriken hergestellt wurden. Das erste Präparat, ein synthetischer Kautschuk der W.-Klasse, entsteht als einheitlicher Kautschuk durch ein halbjähriges Erhitzen aus dem Grund-Kohlenwasserstoff im Autoklaven. Das zweite, zur H.-Klasse gehörende Präparat, war ein Gemisch von zwei Polymerisationsprodukten mit dem Kautschuk ähnlichen Eigenschaften; es bildet sich schon in der halben Zeit, wenn Dimethylbutadien im Autoklaven unter Stickstoff auf 30—40° gehalten wird. Autor behandelt im allgemeinen Teil nach längerer Einleitung die Veränderlichkeit des synthetischen Kautschuks durch kolloide Dispersion und Koagulation. — Der spezielle Teil umfaßt folgende Kapitel: A) Modifikationen von W.-, R.- und H.-Kautschuk. — B) Die Deutung der Modifikationen und C) Die relative Stellung der drei Kautschuke zueinander. — Ein Anhang berichtet über die Messung von Dampfspannungsgleichgewichten an Kautschuken. —s.

La Nitrocellulose et le Celluloïd von **André Dubosc,** Ing.-Chemiker, 1. Band, Groß 8°, 342 S. A. D. Cillard, Paris, vermutlich 1920.

Dieser erste Band des ziemlich ausführlich angelegten Werkes behandelt einzig und allein die Herstellung der Nitrozellulose, insbesondere jener speziellen Nitrozellulose, wie sie für den Sonderzweck der Zelluloidgewinnung erforderlich ist. — Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung, in welcher Hyatt als der wirliche Erfinder des Zelluloids gekrönt wird, behandelt der Verfasser in klarer und übersichtlicher Weise erst die Eigenschaften des Zelluloids, um dann von S. 37 an auf das eigentliche Thema: die technische Vorbereitung der Zellulose, deren Nitrierung, Waschung, Stabilisation und Bleichung einzugehen. Die Literatur, namentlich auch die deutsche, ist gut berücksichtigt; vieles ist deshalb nicht neu, sondern nur geschickt und vollständig zusammengestellt; andrerseits aber scheint der Verfasser die französischen und amerikanischen Fabrikationsmethoden aus eigener Erfahrung zu kennen und vermag, außer viel wertvollem Zahlenmaterial, mancherlei aus der Praxis zu schöpfen, das noch nicht dem Papier anvertraut worden ist. Beispielsweise wird das Verdrängungsverfahren von Thomson für die Herstellung von Zelluloidpyroxylin (mit höchstens 11,1 Prozent N) als vollständig unbrauchbar abgelehnt. Auf die deutschen Geheimverfahren, so auf diejenigen der Deutschen Zelluloidfabrik nach D. R. P. Nr. 240037 (Bleichung der Baumwolle ohne Chlor) und Nr. 269246 (Zellulosenitrierung mit Salpetersäuredämpfen), wird eindringlich verwiesen. Bemerkenswert sind ferner die Studien über die Auffrischung und Berechnung der Säurebäder nach den Versuchen von Clément, desgleichen die Formeln und Funktionen, in denen Wassergehalt der Nitriersäure und Stickstoffgehalt der Nitrozellulose in Zusammenhang gebracht sind (einige Druckfehler berichtigt der aufmerksame Leser selber). — Das letzte Kapitel behandelt die für Schießwolle überflüssige, aber für die Durchsichtigkeit des Zelluloids notwendig werdende Bleichung des Pyroxylins. Auch hier, wie in den vorgängigen Abschnitten, begegnet man ausführlichen Angaben über Mengenverhältnisse, Apparaturdimensionen usw., jedoch fehlen irgendwelche Zeichnungen oder Abbildungen. — Das Buch wird dem Zelluloidchemiker in mehrfacher Hinsicht von Nutzen sein.

Dr. A. Stettbacher.



Patent-Bericht.

Licht (Gasglühlicht) (Patentklasse 4).

D. R. P. Nr. 302488 vom 23. Juli 1915. K. Wimmer in Bremen. Leuchtstoff. Das hydrierte Naphthalin besitzt vorzügliche Brennbarkeit bezw. Leuchtkraft und läßt sich in gewöhnlichen Petroleumlampen tadellos zu Beleuchtungszwecken verwenden. Ein solcher Ersatz für Petroleum ist bei den durch den Krieg geschaffenen Verhältnissen von besonderer Bedeutung. Anderseits gestattet sein niedriger Einstundspreis, auch späterhin mit dem Petroleum im Wettbewerb zu treten. Der neue Leuchtstoff kann natürlich auch gemeinsam mit anderen bekannten Brennstoffen, wie Petroleum o. dgl., verwendet werden. Es ist in der Literatur schon darauf hingewiesen worden, daß hydriertes Naphthalin ein vorteilhafter Motorbrennstoff in Explosionsmotoren sein würde. Abgesehen davon, daß ein brauchbares Verfahren zur Hydrierung von technischem Naphthalin noch nicht bekannt war, ging aus jener erkannten Verwendbarkeit noch nicht hervor, daß hydriertes Naphthalin auch mit leuchtender Flamme brennen kann und als Ersatz für Petroleum Verwendung finden kann. K.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 330039 vom 27. März 1918. Hugo Grönroos in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung von Fußbodenbelag- und Isolierungsplatten aus Lederabfall und einem Bindemittel. Das Abfalleder wird in einer Zerteilungsmaschine in Pulverform zerteilt, wonach es in eine Mischmaschine gefüllt wird, in welcher es durch Leinöl gefeuchtet wird. Das geeignetste Verhältnis zwischen Lederstaub und Leinöl wird 100 kg Staub zu 3 bis 5 kg Leinöl sein. Nach beendigtem Mischen wird die Masse getrocknet. Das Trocknen kann dadurch bewerkstelligt werden, daß die Masse im Freien auf Platten ausgebreitet wird, indem die Masse während des Trocknens häufig gewendet wird. Das Trocknen kann aber auch in einer rotierenden Trommel durch Zuleitung heißer Luft vor sich gehen. Die derart getrocknete Masse wird danach in einer Mischmaschine mit Spirituslack, Kieselgur und Mennige gemischt. Ein zweckmäßiges Mischverhältnis ist das folgende: 100 kg Ledermasse, 20 kg Spirituslack, 1 kg Kieselgur und 0,5 kg Mennige, wodurch eine leicht feuchte Masse erhalten wird. Dieselbe wird danach in Formen passender Größe eingefüllt, z. B. zur Herstellung von Platten von etwa 400 cm^2 Größe. In der Form wird die Masse einem Druck von etwa 800 kg pro cm^2 ausgesetzt, indem die Form in einer hydraulischen Presse genügender Druckkapazität angebracht wird. Die Platten können in verschiedenen Farben durch Zusatz geeigneter Farbstoffe zum Lederstaub im getrockneten Zustand vor dem Mischen hergestellt werden. Die Preßformen können zweckmäßig aus Eisen mit losen, der Dicke der herzustellenden Platten entsprechend hohen Scheidewänden und mit lose eingelegten Böden bestehen, während die Decke als Preßkolben dient und eine Platte trägt, welche über die Ränder der Form hinausragt und dieselben deckt, wenn der eigentliche Preßkolben innerhalb des Formrahmens herabgedrückt wird und die in der Form befindliche Masse auf die gewünschte Dicke der herzustellenden Platte zusammendrückt. Die Platten können in jeder beliebigen Dicke hergestellt werden, welche von der Höhe des Formrahmens und der des Preßkolbens bestimmt wird, indem die Differenz dieser Höhen die gewünschte Plattendicke gibt. Mehrere Platten können gleichzeitig hergestellt werden, wenn mehrere Formen aufeinandergestellt werden. Für jede der Formen wird dann ein loser, dem eigentlichen Preßkolben entsprechender Kolben angewandt, und das Zusammenpressen wird dann zwischen den Formenböden und den Kolben bewerkstelligt. Bei der Herstellung von Isolierplatten vom Abfalleder in zerteiltem Zustande gelangt ein Bindemittel zur Anwendung, welches in allem wesentlichen dem bei der Herstellung harter Fußbodenbekleidungsplatten angewandten entspricht, jedoch in einem anderen Mischungsverhältnis. 100 kg zerteiltem Abfalleder werden 20 kg Spirituslack und 5 kg Kieselgur zugesetzt, welche Stoffe in einer Mischmaschine zu einer feuchten Masse gemischt werden, die danach durch Anwendung eines Druckes bis auf 600 kg pro cm^2 in Formen zu Platten passender Dicke gepreßt wird. Nach beendetem Pressen werden die Platten mit Leinöl bestrichen. K.

D. R P. Nr. 330345 vom 25. Juni 1918. Moctall G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Folien für Heißtiefdruck. Die Erfindung ermöglicht die Herstellung von metallischer Prägefolie für Heißtiefdruck auf umlaufender Unterlage. Sie besteht darin, daß man der wasserleimigen, mit einem Füllstoff versehenen Masse, aus der man die Prägehaut bildet, Stärkekleister zusetzt. Der Zusatz von Kleister gibt der Haut, ohne sie stärker zu leimen, die Struktur und ermöglicht dadurch, die Folie ganz dünn zu arbeiten. Durch seine Hygroskopizität macht der Kleisterzusatz die feine Prägehaut, ohne sie zu fetten, derart elastisch, daß man sie ohne Risse und Brüche von der Unterlage, auf der sie gearbeitet wurde, abheben kann. Man kann nunmehr laufend rotationsmäßig arbeiten, was ohne den Stärkekleisterzusatz nicht möglich wäre. Der Stärkekleisterzusatz zur Haut ist daher als ein erheblicher Fortschritt in der Technik, metallische, wasserleimige Prägehäute mechanisch in endlosen Bahnen zu bilden, anzusprechen. Diese mit Stärkezusatz versehenen Häute lassen sich trotz ihrer größeren Elastizität den alten bekannten Häuten gegenüber ganz hervorragend leicht ausbürsten, weil in dem Augenblick, in welchem diese Haut von dem heißen Prägestempel getroffen wird, an der getroffenen Stelle die Hygroskopizität aufhört und die Prägung dadurch gewissermaßen aus der Folie herausgeschnitten wird. Es bleibt gar nicht viel zum Ausputzen übrig. Dadurch kann man auch den Zusatz von aufgelöstem Eiweiß entbehren. Genau wie an der Stelle der Eiweißfolie, wo beim Prägen der heiße Prägestempel hintrifft, das Eiweiß gerinnt und dadurch das leichte Ausputzen nach der Prägung ermöglicht wird, genau so wirkt der Stärkekleisterzusatz durch das Aufhören seiner hygroskopischen Eigenschaften an der vom heißen Prägestempel getroffenen Stelle. Zur Anfertigung der Folie werden benutzt: 1000 Teile gequollener Leim, 500 Teile Stärkekleister, 800 g Glyzerin, 3000 g Pfeifenerde, 25000 g Wasser. K.

D. R. P. Nr. 309171, Kl. 8k, vom 23. Oktober 1917. Dr. Richard Blochmann in Berlin-Friedenau. Verfahren zur Herstellung gasdichter Doppelstoffe. Die Einzelstoffe werden aus einer Dichtungsmasse aus Nitro- oder Azetylzellulose und Kampfer oder Kampferersatzmitteln oder dgl. hochsiedenden Lösungsmitteln, die mit einem niedrigsiedenden Lösungsmittel verdünnt ist, versehen und vor völligem Verdunsten des niedrigsiedenden Lösungsmittels unter mäßigem Druck vereinigt. Das Fertigtrocknen des Doppelstoffes erfolgt dann bei unterhalb des Siedepunktes der in der Masse enthaltenen hochsiedenden Lösungsmittel liegender Lufttemperatur. S.

D. R. P. Nr. 330447, Kl. 8k, vom 19. Januar 1919. Walter Marcus in Wien. Verfahren zur Herstellung von Dauerwäsche aus gestärkten oder ungestärkten Wäschestücken. Die ungestärkten Wäschestücke werden mit einem Klebmittel getränkt und dieses oder bei gestärkten Wäschestücken die Stärke, wird, soweit es als Deckschicht an der Oberfläche vorhanden ist, durch mechanische Mittel, z. B. Abschleifen oder durch ein Lösungsmittel entfernt. Dadurch wird die Oberfläche des Gewebes aufgerauht und zur Aufnahme einer weiteren Flüssigkeit empfänglich. Nun wird ein entsprechender Lack oder eine andere geeignete Flüssigkeit aufgetragen, wodurch eine wasserunlösliche elastische Schicht auf dem Wäschestück gebildet wird, die nicht abblättert. Dann wird zum Glätten das Wäschestück unter Anwendung von Hitze einem hohen Druck ausgesetzt. S.

Brit. Patent Nr. 134611. F. Sage and Co. Ltd. London und N. A. T. N. Feary, Peterborough. Gewebe für Luftfahrzeuge. Papier oder leichtes Textilgewebe, das auf einer Seite mit Kasein überzogen ist, wird auf die beiden Seiten eines engen Drahtgewebes aufgebracht. Das ganze wird einem solchen Druck ausgesetzt, daß das Papier oder Gewebe der einen Seite durch die Zwischenräume des Drahtnetzes hindurch das Gewebe oder Papier der anderen Seite erreicht und daran festhaftet. Das Erzeugnis wird dann mit Oel oder Oelfirnis oder dergl. unter Druck imprägniert. S.

Brit. Patent Nr. 142615. Vickers Ltd. und Mc Kechnie, Westminster und A. Ryan, Oldham. Gewebe für Luftfahrzeuge. Ein Verfahren zur Erzeugung undurchlässiger Gewebe für Luftfahrzeuge besteht darin, daß man ein Gewebe aus Baumwolle oder anderem hauptsächlich aus Zellulose bestehenden Stoff ganz oder teilweise in Zelluloseazetat überführt, dann mit weichmachenden Mitteln wie Triazetin oder Rizinusöl behandelt und schließlich kalandert. Die Azetylierung kann in üblicher Weise erfolgen. Das Gewebe wird z. B. mehrere Stunden bei Temperaturen unter 50° C mit dem doppelten Gewicht einer Mischung aus 5—6 Teilen Essigsäureanhydrid, 4—5 Teilen Eisessig und 1 Teil geschmolzenem Chlorzink behandelt. Nach dem Behandeln mit dem weichmachenden Mittel und dem Kalandern wird das Gewebe mit Zelluloseazetat oder einem anderen Ueberzugsmittel behandelt und gefirnißt. S.

Brit. Patent Nr. 143300. J. C. Grant, London. Gewebe. Ein Gewebe aus Papier für Fußböden- oder Wändebelag besteht aus zwei Lagen. Die eine ist wasserdicht und die andere gefärbt. Man webt ein doppellagiges Gewebe, die eine Lage besteht in Schuß und Kette aus wasserdichtem Papiergarn und die andere Lage aus gefärbtem Papiergarn. Beide Lagen sind in Zwischenräumen durch einige solcher Fäden verbunden oder durch besondere Fäden. S.

Amerikan. Patent Nr. 1321708. P. R. Bradley, East Orange, (Aircraft Fireproofing Corporation, Nutley, N. J.) Feuersichermachen von Stoffen für Luftfahrzeuge. Mehrere Lagen schützender Stoffe, von denen eine Alginsäure enthält, werden auf das zu schützende Gewebe oder Holz aufgebracht. S.

Amerikan. Patent Nr. 1347066 vom 20. Juli 1920. Guiseppi Vuono, Brooklyn. Seidenappreturmaschine. Die Maschine besteht aus einer Zuführvorrichtung für die Appreturmasse und einer Auftragwalze mit weichem, anhaftendem, widerstandsfähigem und nicht aufsaugendem Belag mit kleinen Aushöhlungen in seiner Oberfläche, der die Appreturmasse aufnimmt und hält. Mit der Auftragwalze arbeitet eine Preßrolle und eine Regulierrolle für die Appreturmasse. Durch Druck auf die Auftragwalze wird die Oberfläche deformiert und die Aufnahmefähigkeit verändert. Schr.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 328530 vom 15. November 1918. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin-Treptow. Glyzerinersatz. Es wurde gefunden, daß Lösungsgemische aus Betain und leicht löslichen, vorzugsweise hygroskopischen Salzen, in geeigneter Konzentration geeignet sind, das Glyzerin in vielen



Fällen für pharmazeutische und technische Zwecke zu ersetzen. Die Lösungen lassen sich bereiten, indem man Betain unter Zusatz der Salze in Wasser löst oder indem man Lösungen der Betainsalze mit Basen oder Salzen schwacher flüchtiger Säuren umsetzt und gegebenenfalls weitere Mengen Betainbase hinzufügt. Beispiel 1: 180 Teile wasserfreies Chlorkalzium werden in 350 Teilen Wasser gelöst, dann werden 465 Teile Betain hinzugefügt. Die Lösung hat glyzerinähnliche Beschaffenheit, das Volumgewicht 1,2489 (entsprechend 94,5prozentigem Glyzerin) und bleibt beim Stehen an der Luft, selbst bei starker Kälte, flüssig. Beispiel 2: 497,5 Teile Betainchlorhydrat werden in 350 Teilen Wasser gelöst, dann werden unter Rühren allmählich 162 Teile Kalziumkarbonat und schließlich noch 85 Teile Betain hinzugefügt. K.

D. R. P. Nr. 330464 vom 18. Juli 1919. Asriel Mendel Samuely in Leipzig. Verfahren zur Herstellung eines das Gefrieren von Glasflächen verhütenden Mittels. 1000 g geruchloses Oel wird in der Wärme mit 15 bis 20 g gepulvertem Gummiarabikum, 200 bis 250 g getrocknetem und gemahlenen Kristallsoda und 100 bis 150 g Steinsalz mit oder ohne Zusatz von 4 bis 5 Tropfen Lavendelöl und einigen Tropfen Salzsäure vermischt. Das Produkt wird 1/2 bis 3/4 Stunde gekocht. Dieses Gemisch muß einige Wochen zum Anziehen stehen und wird dann die ölige Masse gut klebrig und ätzend und dadurch dem Frost widerstandsfähig. Will man das gefrorene Wasser, z. B. von einer Fensterscheibe entfernen, so ist nur nötig, diese ölige Masse mittels eines Pinsels auf das Eis zu streichen und daran 5 bis 6 Minuten kleben zu lassen, dann läßt sich die Frostmasse leicht vom Glas abschälen. Durch leichten Anstrich der Masse auf einer Fensterscheibe ist eine Bildung von Eis ausgeschlossen und bleiben die Glasflächen stets durchsichtig, kristallrein. K.

D. R. P. Nr. 330670 vom 25. Dezember 1913. Rostschutz-Farbwerke Dr. Liebreich, G. m. b. H. in Berlin-Reinickendorf. Verfahren zur Herstellung von nicht verseifenden Oelen, Firnissen, Oellacken, Oele enthaltenden Pasten sowie Kittmitteln. Die Oele, Firnisse und Lacke werden bei mindestens 240° C mit solchen Metalloxyden (Kupferoxyd, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd) gekocht, die keine oder keine nennenswerten trocknenden Eigenschaften besitzen. Bei der Zubereitung von Firnissen setzt man dem Oel mit dem Trockenmittel derartige Oxyde oder Salze zu. K.

D. R. P. Nr. 331152 vom 18. Juni 1914. Max Fehringer in Fürth, Bayern. Bronzetinktur. Es ist bekanntlich mehr oder weniger schwierig, aus den gewöhnlichen, immer etwas sauren natürlichen Harzen für Bronzetinkturen geeignete Lacke herzustellen, d. h. solche, welche beim Vermischen mit Bronzepulver die gegen Säure sehr empfindliche Bronze nach längerem Stehen nicht angreifen oder oxydieren und nach dem Trocknen der aufgestrichenen Lackbronzeschicht den metallischen Glanz des Bronzepulvers voll zur Geltung kommen lassen. Es wurde nun gefunden, daß sich aus dem seit einiger Zeit im Handel befindlichen Kumaronharz ein sehr guter Bronzelack herstellen läßt, wenn man dieses Harz in einem Chloräthylen, z. B. am besten Trichloräthylen, Benzin oder Benzol oder in einem Gemisch von diesen Flüssigkeiten mit oder ohne Zusatz von etwas Rizinusöl löst. In diesen Lack eingetragenes Bronzepulver wird nicht verändert; der Lack färbt sich selbst beim Stehen an der Luft nicht grün. Die Lackschicht besitzt die gute Eigenschaft, daß sie nach dem Trocknen weder durch alkalische noch durch alkoholische Lösungen angegriffen wird. K.

D. R. P. Nr. 331622 vom 25. März 1920. Heinrich Gethe in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung einer chemisch unzerstörbaren Tintenschrift. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer unzerstörbaren Tinte, die gewährleistet, daß damit hergestellte Schriftstücke gegen Fälschung sichergestellt sind. Die technische Eigenart der Tinte liegt insbesondere darin, daß alle bekannten Bleich- und Oxydationsmittel, die zur chemischen Entfernung der Schriftzüge angewendet werden, nur eine Farbenänderung der Schriftzüge hervorzurufen vermögen; die Schrift selbst ist im Gegensatz zu den bekannten Farbholztinten, Anilintinten und Metallsalztinten, die sich sämtlich vom Papier entfernen lassen, chemisch unentfernbar. Beispiel: Die bekannten Tintenfarbstoffe, z. B. Farbholzextrakt 25 g, Anilinfarbstoff 9 g (wasserlöslich), Blutlaugensalz 1,5 g, Pyrgallsäure 1,5 g und eine beliebige Eisenverbindung, werden in 500 g Kobaltsulfatwasser flüssig gemacht und filtriert. K.

D. R. P. Nr. 331623 vom 17. August 1919. Chemische Fabrik Glattal Hermann Herbstreith in Freudenstadt, Württ., Schwarzwald. Verfahren zur Herstellung einer Moment-Lederschwärze. Eine gute Moment-Lederschwärze besteht im wesentlichen aus möglichst leicht flüchtigen Flüssigkeiten und reinen Teerfarbstoffen, in der Regel einem sogenannten Sprit- oder Lackschwarz. Um nun dem Präparat möglichst viel leichtflüchtiges Petrol- oder Teeröl (Benzin oder Benzol) zusetzen zu können, ist die Hinzufügung eines Lösungsmittels erforderlich, von welchem das zur Verwendung gelangende Sprit- oder Lackschwarz, das in Benzin oder Benzol unlöslich ist, in möglichst hohem Grade gelöst wird. Bisher wurden für diesen Zweck besonders Nitrobenzol und Anilinöl verwendet, doch haften diesen beiden Chemikalien schwerwiegende Nachteile an. Das Nitrobenzol ist nicht nur giftig, sondern besitzt auch, wenn, wie hier erforderlich, in erheblicherer Menge verwendet, einen so durchdringenden, nervenreizenden Geruch, daß viele Leute, die damit arbeiten müssen (Schuhmacher, Sattler usw.), heftige Kopfschmerzen bekommen und oft auch noch eine zum Erbrechen reizende Uebelkeit empfinden. Das Anilin besitzt zwar diese höchst unangenehme Eigenschaft nicht, seine Verwendung hat aber die gleichfalls sehr störende Folge, daß weißes Papier, weiße Wäsche usw., die in die Nähe der aufgestrichenen Momentschwärze gebracht, intensiv gelb gefärbt werden. Die angeführten Uebelstände der beiden genannten Solvenzien werden vermieden, wenn man statt derselben die flüssigen höheren Homologen des Anilins, insbesondere Orthotoluidin und Xylidin, z. B. technisches, das hauptsächlich aus einem Gemisch von m- und p-Xylidin besteht, verwendet, die außerdem auch einen günstigen, konservierenden Einfluß auf das Leder zeigen, das bei ihrer Verwendung völlig geschmeidig und weich bleibt und in keinerlei Weise nachteilig beeinflußt wird. K.

D. R. P. Nr. 332167 vom 9. August 1918. Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie. in Winkel. Glyzerinersatz. Zusatz zum Patent Nr. 303991. Für die Darstellung der milchsauren Alkalien, welche als Glyzerinersatz dienen, muß man in der Praxis von freier Milchsäure ausgehen, während die technische Gewinnung der letzteren ihren Weg über das Kalzium, Zink- oder Magnesiumsalz nimmt. Es hat sich nun gezeigt, daß die wertvollen Eigenschaften der milchsauren Alkalien, wie Viskosität, niedriger Gefrierpunkt, sowie Hygroskopizität, auf denen ihre Verwendung als Glyzerinersatz beruht, nicht geändert werden, wenn man im milchsauren Natrium oder milchsauren Kalium einen Teil der Alkalien durch die genannten Erden ersetzt, d. h. Gemische oder Doppelsalze der Verbindungen von Milchsäure mit den genannten ein- und zweiwertigen Metallen verwendet. Aehnlich den bei der Milchsäureherstellung auftretenden erwähnten Erden verhalten sich auch andere zwei- und dreiwertige Metalle, wie Beryllium, Kadmium, Aluminium, Barium, Strontium usw. Allgemein können die erhaltenen Doppelverbindungen bis zur Konsistenz zäher Glasflüsse eingeengt und nachträglich nach Bedarf mit Wasser verdünnt werden. Beispiel: Man löst gleiche Mengen von milchsaurem Natron und milchsaurem Kalk in Wasser und dampft diese Lösung bis zu dem gewünschten Viskositätsgrade ein. K.

Brit. Patent Nr. 142507. A. Schmidt, Troisdorf b. Köln. Behandlung von Paraffinwachs zur Erzielung von Fettsäuren usw. Geschmolzenes und auf 100—120° C erhitztes Paraffinwachs wird längere Zeit mit Luft oder Sauerstoff geblasen. Man erhält Olein- und andere Fettsäuren, Harzsäuren, Zeresin, Harzöl und geringe Mengen Alkohole und Aldehyde. Um Zersetzung der Produkte zu vermeiden, wird das Verfahren unterbrochen, wenn eine tiefgelbe Farbe erreicht ist, sie entspricht der Umwandlung von 70 Prozent des Paraffinwachses. Als Katalysator kann Quecksilberoxyd oder bereits behandeltes Paraffinwachs zugesetzt werden. S.

Brit. Patent Nr. 143891. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. Azetaldehyd. Bei der Herstellung von Azetaldehyd durch Durchleiten von Azetylen durch saure Lösungen, welche Quecksilbersalze enthalten, wird der Katalysator dauernd in der Reaktionslösung regeneriert durch elektrolytische Oxydation. Es wird so gearbeitet, daß ein Ueberschuß an metallischem Quecksilber immer an der Anode vorhanden ist. Die Reaktionslösung kann große Mengen, über 10 Prozent, Quecksilbersalze enthalten, die rasche Reduktion solcher konzentrierten Lösungen zu Quecksilber wird durch die anodische Oxydation des reduzierten Quecksilbers ausgeglichen. Beispiele werden gegeben, in welchen 1. die Flüssigkeit zu Anfang gelöstes Quecksilbersalz und eine Quecksilberanode enthält, 2. die Flüssigkeit zu Anfang nur Quecksilbersalz enthält, das reduzierte Quecksilber sammelt sich und wird oxydiert an einer Platinanode, 3. die Flüssigkeit zu Anfang nur eine Quecksilberanode enthält und der Azetylenstrom erst eingeleitet wird, wenn sich genügend Quecksilbersalz durch Elektrolyse gebildet hat. In diesen Beispielen wird Schwefelsäure als Reaktionsflüssigkeit verwendet, es können aber auch andere anorganische oder organische Säuren benutzt werden. Die Kathode kann aus Quecksilber, Blei, Platin usw. sein, sie kann in einem Diaphragmenraum eingeschlossen sein. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 301783 vom 17. September 1916. Dr. Rudolf Plönnis in Berlin-Wilmersdorf. Wasserfeste Anstrichfarben. Die gewöhnlichen Wasserglasanstriche sind mehr oder weniger wasserlöslich, überdies ist das handelsübliche Wasserglas schwer verstreichbar und liefert als Bindemittel ebensolche Anstrichmassen. Durch Zusatz von Aetzalkali hat der Erfinder schon vor längerer Zeit die Streichbarkeit des Wasserglases und der damit hergestellten Farben verbessert und durch einen weiteren Zusatz von Zement eine gewisse Wasserfestigkeit zu erreichen versucht. Beide Ziele wurden indessen nur unvollkommen erreicht, denn der Zement vermochte nicht nur nicht die Wasserfestigkeit vollkommen herbeizuführen, er bewirkte gleichzeitig ein zu rasches Erstarren der streichfertigen Masse, so daß diese nicht lange brauchbar blieb. Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von Kaliwasserglas statt des früher benutzten Natronwasserglases und von Kalilauge statt Natronlauge unter Erwärmung eine leicht streichbare Lösung gewonnen wird, die ohne Zement mit Kalziumkarbonat in genügender Menge verrührt, vollständig wasserfeste Anstriche liefert, und zwar nicht allein auf ungestrichenem Holz, Pappe, Metall, Mörtel, sondern sogar auf Oel- und Harzanstrichen. Man verfährt z. B. in der Weise, daß

man der käuflichen 10prozentigen Lösung von reinem Kaliwasserglas 5 Prozent einer 40prozentigen Kalilauge und 70 Prozent Schlämmkreide zumischt. Durch Zusatz von Erdfarben zu der Grundmasse erhält man Anstrichfarben verschiedener Töne. K.

D. R. P. Nr. 323803 vom 11. Mai 1918. Willy Burkhardt in Duisburg. Schmiermittel. Es wurde gefunden, daß diese Wollfettalkohole in ganz ausgezeichneter Weise dazu dienen können, die fetten Oele vegetabilischen und animalischen Ursprungs in ihrem Gemisch mit Mineralölen o. dgl. zu ersetzen, wodurch infolge der Unverseifbarkeit der Alkohole gewisse Mängel der bisherigen Oelgemische vermieden werden. In der Mischung von Mineralöl mit Wollfettalkoholen bekommt das Mineralöl bezw. das fertige Compoundzylinderöl die Fähigkeit, sich mit Wasser zu emulgieren, was von besonderem Vorteil für die Schmierung der Zylinder von Dampfmaschinen ist, denn wenn z. B. die Frischdampfschmierung angewendet wird und das mit Fettalkohol versehene Compoundöl im Dampfzuleitungsrohr durch einen Zerstäuber dem Dampfstrom zugeführt wird, dann verbindet sich das zerstäubte Oel infolge der Emulgierbarkeit vollkommen mit dem Dampf und dieser übt dann überall, wo er im Zylinderinnern auftrifft, auch die richtige Schmierwirkung aus, wodurch eine bei Mehrfachexpansion sehr wirksame Schmierung der Hoch-, Mittel- und Niederdruckzylinder erreicht wird. Ausführungsbeispiel: Man setzt zu 80 oder 90 Teilen Mineralöl beliebiger Viskosität je nach dem gewünschten Endprodukt 20 oder 10 Teile auf 100 Teile Fettalkohol zu. Durch diesen Zusatz tritt auch eine Erhöhung der Viskosität ein. K.

D. R. P. Nr. 323905 vom 12. Februar 1918. Dr. Graf & Comp., Chemische Fabrik in Neubabelsberg, und Adolf Fischer in Wien. Verfahren zur Herstellung eines konsistenten Schmierstoffes. Mit dem vorliegenden Verfahren ist es möglich, auf einfachem, kaltem Wege ein konsistentes Fett herzustellen, welches außer einer gesteigerten Schmierkraft einen hohen Schmelzpunkt besitzt, während durch weitere Behandlung des so erhaltenen Produktes auf warmem Wege ein wasserunlöslicher konsistenter Schmierstoff von großer Hitzebeständigkeit erhalten wird. Dieses Verfahren besteht darin, daß zunächst eine verhältnismäßig geringe Menge einer wässerigen Emulsion von Mineralöl in mit Ammoniak oder einem anderen Alkali versetztem Harzöl mit Kalkmilch innig verrührt und diese Mischung mit einer wässerigen Lösung von Aluminiumsulfat oder Zinksulfat versetzt wird. Auf diese Weise entsteht ein „Rohstoff", der überraschenderweise trotz des Oelgehaltes leicht filtriert werden kann, z. B. durch eine Filterpresse, ohne daß Oel mit ausgepreßt wird. Durch innige Mischung dieses Rohstoffes mit einer entsprechenden Menge Mineralöl entsteht dann auf kaltem Wege ein Schmierstoff von ausgezeichneter Schmierkraft, der sich bereits für viele Zwecke, u. a. auch für Bohrzwecke, hervorragend eignet. Bei mehrstündigem Erhitzen wandelt sich dieser kalt bereitete Schmierstoff durch eine unter Austritt von Wasser vor sich gehende chemische Reaktion in einen besonders hitzebeständigen Schmierstoff um, der nun auch für schnellaufende Maschinen, Automobile u. dgl. vorzüglich verwendbar ist. Das zur Verwendung kommende Harzöl hat vorteilhaft einen Siedepunkt von etwa 220 bis 250°, es kann aber in gleicher Weise auch der Destillationsrückstand des Harzöls benutzt werden. K.

D. R. P. Nr. 328359 vom 30. Januar 1919. Firma Romain Talbot in Berlin. Trockenaufklebverfahren. Um das Werfen beim Aufziehen von Bildern, Karten usw. oder beim Zusammenkleben verschiedener Lagen Pappe, Papier zu vermeiden, das eine Folge des Bestreichens der Auflage bzw. Unterlage oder der einen Schicht mit Kleister, Leim oder einem anderen flüssigen Klebstoff ist, wendet man häufig das Trockenaufklebverfahren an. Dieses besteht darin, daß man zwischen die zu vereinigenden Gegenstände ein mit einer Schellacklösung überzogenes Papier getrocknet legt und das Ganze einem Druck in einer erwärmten Presse aussetzt. Unter der Einwirkung der Wärme löst sich der Schellack und infolge seiner Klebekraft erfolgt das Aufkleben bzw. Zusammenhaften. Bei diesem Verfahren wird selbst bei dünnsten Kartons ein Planaufziehen erreicht. Ein gleiches Verfahren bildet den Gegenstand vorliegender Erfindung. Als Zwischenlage gelangt aber ein mit einer Wasserglas- bzw. Kaseinleimschicht durchtränktes Papier zur Verwendung. Die Vorteile der Verwendung eines so präparierten Papiers liegen einmal in der billigeren Herstellungsweise, sodann in einer gleichmäßigeren Tränkung desselben und ferner auch in einer schnelleren Trocknung, so daß fast ein unmittelbarer Gebrauch nach Tränkung des Papiers stattfinden kann. Besonders hervorzuheben ist aber, daß jede Feuersgefahr, die bei Handhabung mit Alkohol und Aether unvermeidlich ist, beseitigt ist, ja man kann die Zwischenlage, die eine zähe Haut bildet, als unverbrennbar bezeichnen. K

D. R. P. Nr. 329004 vom 20. Dezember 1918. Jean Wingen in Maastricht, Niederl. Verfahren zur Herstellung eines schnell trocknenden und erhärtenden Deckmittels für die Zwecke der Malerei, Anstreicherei und Lackiererei. Die Erfindung vermittelt die neue Erkenntnis, daß die Sulfitzellstoffablauge, die bei der Behandlung von Holz und anderen zellulosehaltigen Stoffen mit einer Lösung von schwefligsauren Salzen o. dgl. erhalten wird oder einer Lauge ähnlicher Zusammensetzung zu diesem Behufe besonders hergestellt wird, als Deckmittel Verwendung finden kann. Dieses Produkt kann entweder so, wie es ist, oder in gekochtem Zustande, in verdünntem oder eingedicktem Zustande, im Gemisch mit beliebigen Farbstoffen oder mit Tonerde, mit Kreide, mit Silikaten oder den Gemischen dieser Produkte, mit oder ohne Zusatz von Oel und Fett oder Spaltungsprodukten von Fetten oder Oelen, oder Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum o. dgl., Verwendung finden. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß mit Farbstoffen gemischte Ablauge, die bisher ein lästiges, schwer verwendbares Produkt darstellte, die Eigenschaft hat, ein Deckmittel zu liefern, das im Gegensatz zu Leinöl schon in wenigen Stunden trocknet und sogar so hart wird, daß es nur mit dem Meißel entfernt werden kann. Man ist in der Lage, sogleich eine dicke Schicht des Mittels auf den zu behandelnden Gegenstand aufzubringen, ohne daß eine Wiederholung der Bearbeitung vorgenommen zu werden braucht. Das Deckmittel kann auf beliebige Unterlagen aufgebracht werden, ist gut flüssig, deckt vorzüglich, trocknet mit halbmattem Glanz und bildet eine durch und durch steinhart werdende Grundfarbe, auf welcher sofort eine Schicht Oel oder Lackfarbe mit vollem Glanz stehen bleibt. Bringt man das Deckmittel auf Karbolineum auf, so werden diese Stoffe vollkommen abgedeckt. Sie treten nicht mehr hervor, so daß man auf ihnen die Malerarbeiten ohne Schwierigkeiten fertigmachen kann. Das Deckmittel besitzt alle guten Eigenschaften, die Zelluloseverbindungen zukommen, es fließt, wie erwähnt, gut aus, ist elastisch und erhärtet völlig. Ein weiterer Vorteil des Produktes nach der Erfindung besteht darin, daß man nach Aufbringung der Grundlage sofort mit Holzfarbe, Marmorfarbe u. dgl. in Leinöl anstreichen oder malen kann, ohne daß diese an äußerlicher Erscheinung einbüßen. Bereits am nächsten Tage kann also gefirnißt werden. Der Firnis bleibt im vollen Glanz bestehen und trocknet, wie auf jedem guten Oelgrund, bis er gut hart ist, ohne zu kleben. Das schnelle Trocknen und Erhärten des Deckmittels bewirkt, daß damit angestrichenes Metall nicht rostet. Will man Grundiermasse herstellen, so fügt man der präparierten Ablauge Kreide mit oder ohne Tonerde hinzu, was die Grundiermasse elastisch macht und ein Brechen derselben selbst dann verhindert, wenn das Deckmittel in fingerdicker Schicht aufgetragen wird. K.

D. R. P. Nr. 329005 vom 24. Oktober 1919. Dr. Carl Jacobsen in Greifswald. Verfahren zur Herstellung eines insbesondere für Zahnfüllungen geeigneten Kittes. Das Verfahren besteht darin, daß das Pulver, das zur Zubereitung des Zements gebraucht wird, nicht wie bisher aus den fertigen einzelnen chemischen Verbindungen zusammengemischt wird, sondern daß mehrere Verbindungen zusammen aus ihren Lösungen durch Fällungsmittel ausgefällt werden, und daß das auf diese Art erhaltene Produkt den wesentlichen Bestandteil des Zementpulvers darstellt. Die so zubereiteten Pulver haben dem durch einfaches Mischen der chemischen Verbindungen zusammengesetzten Pulver gegenüber den Vorteil größerer Dichte. Die damit hergestellten Zemente besitzen größere Bruchfestigkeit. Mischt man z. B. einerseits aus vorher geglühten und durch ein feines Sieb gefilterten Verbindungen ein Pulver aus: 4 Teilen Aluminiumsilikat, 4 Teilen Zinksilikat, 1 Teil Aluminiumoxyd, 1 Teil Zinkphosphat, stellt andererseits diese Mischung dar, indem man 22,65 g Alaun, 15,1 g Zinksulfat, 4,66 g Phosphorsäurelösungen (1,12) und 9,18 g 25prozentige Wasserglaslösung in je 1/2 l Wasser löst bezw. damit mischt, die Mischung hierauf mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, das gefällte Produkt auswäscht, trocknet, glüht, zerreibt und durch dasselbe Sieb laufen läßt wie das oben beschriebene Gemenge der einzelnen Verbindungen, so ist das auf diese Art hergestellte Pulver spezifisch fast dreimal so schwer wie das durch einfache Mischung erhaltene. K.22

D. R. P. Nr. 331050 vom 5. Juli 1919. Peter Friesenhahn in Berlin-Grunewald. Verfahren zur Herstellung von Schuhcremes, Bohnermassen, Metallputzmitteln u. dgl. Es wurde die technisch wichtige Beobachtung gemacht, daß sich die durch Hydrierung der Phenole erhältlichen Produkte, das Zyklohexanol, das Zyklohexanon und ihre Homologen für sich oder mit anderen Lösungsmitteln gemischt in ausgezeichneter Weise für die Schuhcremes und Bohnermassenindustrie verwenden lassen. Flammpunkt und spezifisches Gewicht liegen bei diesen Produkten höher als bei allen anderen in dieser Industrie bisher bekannt gewordenen Lösungs- und Verdünnungsmitteln. Der Siedepunkt ist ein einheitlich hochliegender, von besonderer Bedeutung aber ist die sirupöse Beschaffenheit dieser Hydrierungsprodukte, die ihrerseits wieder die Emulgierung der glanzgebenden, harten Bestandteile in ausgezeichneter Weise ermöglicht. Die mit Hilfe dieser Lösungs- oder Emulgierungsmittel hergestellten Erzeugnisse müssen daher als Spezialfabrikate mit wichtigen und neuen Eigensshaften beurteilt werden, die bei den in bisheriger Weise hergestellten Erzeugnissen in gleichem Maße nicht zu beobachten waren. Daß sich besonders die Zyklohexanole in der genannten Weise verwenden lassen würden, war besonders überraschend, weil sie nach dem Patent 251351 für die Zwecke der Lackindustrie völlig unbrauchbar sind. Ihre sirupöse Beschaffenheit, die ihrer Verwendung bei der Lackbereitung entgegensteht, ist aber gerade bei der Herstellung von Schuhcremes und Bohnermassen von besonderem Werte, da sie einerseits ein Eintrocknen der Fertigfabrikate verhindert, andererseits, wie gesagt, die Emulgierung der festen Bestandteile in besonders wirksamer Weise ermöglicht. Die Arbeitsweise bei der Herstellung von Schuhcremes und Bohnermassen erfährt im übrigen durch die Verwenduug der hydrierten Phenole keinerlei Aenderung; ebenso können die bisher üblichen Wachsansätze ohne weiteres beibehalten werden. Alles für Schuhcremes und Bohnermassen Gesagte ist analog anwendbar auf die Herstellung und Verwendung von Metallputzmitteln, Holz- und Lederpolituren und ähnlichen Erzeugnissen. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29).

Brit. Patent Nr. 144083. S. Kashitani, Tennoji, Osaka-fu, Japan. Behandlung von Garnen und Geweben. Um Baumwollgarn glänzender an der Oberfläche, glatter, geeigneter zum Färben und unverbrennlich zu machen, wird es 1—50 Minuten in Schwefelsäure von 52—60° B getaucht, in Wasser gewaschen, zur Entfernung anhängender oder vorstehender Fasern geschüttelt oder geschlagen und dann in Natronlauge von 8—15° B 10—15 Minuten getaucht. Um es unverbrennlich zu machen, wird es dann mit einer 3prozentigen Boraxlösung und danach mit einer 5prozentigen Lösung von Glyzerin oder mit einer Lösung von Chlorkalzium, Glykose oder Seife behandelt. S.29

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39)

D. R. P. Nr. 329186 vom 21. Dezember 1919. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser in Wandsbeck. Verfahren zum Bleichen von Harzen. Die Harze (Natur- und Kunstharze) werden in einem geeigneten Lösungsmittel (Alkohol, Benzol, Benzin, Solventnaphtha, Terpentinöl usw.) aufgelöst, gegebenenfalls neutralisiert und zweckmäßig in der Wärme (70—80° C) mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Lösungen werden von dem sich bildenden Niederschlag (Eisenniederschläge) abfiltriert und zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes so lange gekocht, bis mit Bleipapier keine Reaktion mehr festzustellen ist. K.39

Technische Notizen.

Wildlederpapiere. Die Firma Mohr & Dutzauer in Leipzig liefert sogenannte Wildlederpapiere in verschiedenen Farben. Diese Papiere haben das Aussehen und den Griff feinbearbeiteter und gefärbter Wildleder; sie eignen sich für die Kartonnage-Industrie (Etuis-Schachteln, Schmuckkästchen), für Bucheinbände usw. Die Papiere lassen sich gut drucken und prägen.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

22g, 7. M. 68310. Adolf Müller, Wetzlar. Anstrichmasse aus Zement, namentlich für Tragflächen aus Eisen. 13. II. 20.

39b, 8. T. 22618. H. Otto Trauns Forschungslaboratorium G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Kunstholz und Gegenständen aus denselben. 15. III. 19.

22h, 2. R. 50158. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Umwandlung dünner in dicke Harzöle und fettartige Körper sowie in ein für lacktechnische Zwecke geeignetes Pech. 8. V. 20.

22g, 10. C. 27863. Chemische Fabrik und Nährmittel-Werke Bobby, Berlin. Anstrichmittel zum Färben fertiger Stoffstücke. 26. II. 19.

22g, 10. C. 29095. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden. Verfahren zur Herstellung von Abzieh-Prägefolien. 20. V. 20.

22g, 14. K. 71652. Keller & Co., Chemische Fabrik, Mannheim-Industriehafen. Verfahren zum Entfernen von Wasser-, Rauch- und Rostflecken an Wänden und Decken. 14 I. 20.

23c, 1. V. 14790. Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, G. m. b. H., Essen und Max Brinkmann, Bochum. Verfahren zur Herstellung einer homogenen Starrschmiere aus Teerölen und den Rückständen der Teerdestillation. 16. VI. 19

Erteilungen:

8a, 35. 330808. H. Krantz, Maschinenfabrik, Aachen. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Quetschwalzen mit elastischem Ueberzug aus Holz, insbesondere aus Holzwolle, gegen Fäulnis. 11. VII. 19.

55a, 1. 332364. Gertrud Seeser, geb. Busch, Kitzingen, Main. Verfahren zur Herstellung von Holzschliff, Holzwolle u. dgl. aus Abfallholz. 9. VII. 16.

55d, 10. 332458. Julius Pohle jun., Raguhn, Anh. Doppelt drilliertes Metalltuch, insbesondere zur Verwendung bei der Zelluloseentwässerung. 7. V. 20.

55d, 27. 332365. Friedrich Herig, Karlsruhe i. B. Verfahren zur Herstellung lückenloser und lochfreier leichter Zellstoffvließe. 22. III. 19.

39b, 1. 332305. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Verhinderung der Oxydation synthetischer kautschukartiger Produkte. Zus. z. Pat. 330741. 28. III. 18.

39b. 3. 332347. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität von Vulkanisaten aus künstlichem Kautschuk oder Naturkautschuk. 16. I. 19.

12o, 25. 298541 K und Zusatzpatente 298553 K und 301275 K. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung von Tetrahydronaphthalin. 2. VIII. 16 bzw. 13. IX. 16 bezw. 19. I. 17 verlängert nach Maßgabe des § 1 des Gesetzes betr. eine verlängerte Schutzdauer bei Patenten und Gebrauchsmustern usw. vom 27. April 1920.

12o, 6. 332203. Deutsche Celluloid-Fabrik, Eilenburg. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseverbindungen. 10. I. 18.

12a, 3. 332196. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Leverkusen b. Köln a. Rh. Vorrichtung zum Destillieren und Sublimieren. 8. VIII. 19.

12o, 26. 332334. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. Verfahren zur Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte. 28. VI. 18.

12o, 26. 332391. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung harzartiger Kondensationsprodukte. 9. I. 18.

Gebrauchsmuster:

23f. 759043. Johann Köster, Lüneburg. Apparat zum Geschmeidigmachen von harten Fetten u. dgl 21. X. 20.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin). Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

2. Februarheft 1921	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen österr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. · Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26.	11. Jahrg. Nr. 4

INHALT:

Die Viskosität der Nitrozellulose.

Von Edward C. Worden und Leo Rutstein.

Der Gehalt einer Nitrozellulose an Stickstoff steht nur in einem sehr geringen Verhältnis zu ihrer Viskosität; die letztere kann bei der Esterifizierung innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen wechseln, ohne daß der Stickstoffgehalt der Nitrozellulose eine Steigerung oder Verminderung erfährt. Mischungen von Lösungsmitteln und deren Reinheit, insbesondere ihr Wassergehalt bewirken eine Aenderung der Viskosität. Ferner tritt eine Pseudoviskosität ein, wenn man die Nitrozelluloselösungen durch ein die Nitrozellulose nichtlösendes Mittel verdünnt; erreicht man die Löslichkeitsgrenze, so steigert sich die Viskosität sichtlich. Die Frage der Viskosität der Zelluloseester ist vom wirtschaftlichen Standpunkt aus sehr wichtig bei Bronzelacken, Pyroxylinflüssigkeiten und Nitrozellulosewasserdichtungsmitteln, die auf die damit zu behandelnden Gegenstände durch Eintauchen oder Anstreichen bzw. Bestreichen aufgebracht werden. Denn da handelt es sich zunächst darum, jeweils eine Flüssigkeit (aus Zelluloseestern) herzustellen, die die für die genannten Zwecke besten Eigenschaften aufweist. Die Viskosität derartiger Lösungen muß mithin auf einen bestimmten Grad gebracht werden, während die gesamten nichtverdampfenden festen Körper unberührt bleiben. Waren die verwendeten Lösungen ungebührlich viskos (wegen eines zu großen Nitrozellulosegehalts oder infolge der Anwendung von zu schwerem Pyroxylin), so wird nur ein geringer Teil des überschüssigen Lackes von der zu überziehenden Fläche ablaufen, ehe sich der Lack setzt, und daher wird eine gegebene Menge Lack eine geringere Ueberzugsfähigkeit zeigen. Einige Fabrikanten von Pyroxylin mischen stark- und wenig viskose Nitrozelluloselösungen, um Präparate der gewünschten Eigenschaft zu erhalten.

Bei der Herstellung künstlicher Fäden und photographischer Filme werden Lösungen von bekannter Viskosität verlangt, die verdampfenden Lösungsmittel aber werden nur in unvollständiger Weise wiedergewonnen. Aus wirtschaftlichen Gründen verwendet man vorteilhaft ein sehr flüssiges Pyroxylin, bei dem das Minimum an Viskosität mit dem Maximum an festen darin enthaltenen Körpern erzielt wird. Mit anderen Worten, der Verlust an Lösungsmitteln muß so gering als möglich sein.

Die verschiedenen Grade der Löslichkeit der Nitrozellulose hängen von der Konzentration der angewendeten Säuren, der Länge der Behandlungsdauer der Zellulose, die Viskosität dagegen von der Temperatur des Nitrierbades ab.

Es ist leicht möglich, mit der gleichen Säuremischung und der gleichen Zellulose zwei Sorten Nitrozellulose herzustellen, je nachdem man bei 30—35° C oder bei 55—65° C unter Anwendung von Amylazetat als Lösungsmittel in beiden Fällen arbeitet. Im allgemeinen steigt die Löslichkeit der Nitrozellulose in Aether-Alkohol, Azeton oder Amylazetat bei Anwendung eines Gemisches von über 3 Teilen Schwefelsäure zu 1 Teil Salpetersäure, während der Gehalt an Stickstoff langsam fällt. Bei Verwendung reiner Salpetersäure oder Salpetersäure mit einem Gehalt von weniger als 10 % Schwefelsäure erzielt man ein 11,13% Stickstoff aufweisendes Produkt (Oktonitrozellulose), das in 95%igem Aethylalkohol löslich ist.

Bei der technischen Herstellung von für Film- und Lackfabrikation geeigneten Nitrozellulosen muß man daher diejenigen Nitrierbedingungen innehalten, bei denen unter Innehaltung der geringsten Temperatur Produkte von geringster Viskosität anstatt solcher von höchstem Nitratgewicht und gänzlicher Löslichkeit in Lösungsmitteln erhalten werden. In Gemischen eines Lösungsmittels und eines Fällmittels (Amylazetat und Benzin) steigt die Viskosität, sobald sich das Gemisch dem Fällpunkte nähert.

Nach der Literatur wird technisch meist ein Ge-

misch von 3 Teilen Aether und 1 Teil Alkohol verwendet; das stimmt jedoch nicht, vielmehr handelt es sich um ein Gemisch von Amylazetat und technischem Holzgeist (der azetonhaltig ist).

Bei der Herstellung kinematographischer oder sonstiger langer Filme verwendet man mehr und mehr Azetate der niedrigen Fuselölfraktionen (Butyl- und Propylazetate) im Gemisch mit Holzgeist (Methylalkohol). Diese Azetate zeigen ein hohes Lösungsvermögen und nehmen beim Verdampfen wenig Wasser auf, wodurch die Wolkenbildung auf den Filmen vermindert wird.

Ungewöhnliche Schwierigkeiten ergaben sich bei der Herstellung von Nitrozellulose für Sprenggelatine. Es wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß eine Lösung von Nitrozellulose in Aether-Alkohol beim Stehen an Viskosität verliert, wenn sie schwach sauer ist. Von dieser Tatsache hat man in Deutschland bei der Kunstseidefabrikation Gebrauch gemacht; Lehner hat „säurebefeuchtetes Kollodium" geschützt bekommen.

Zu viskoses Pyroxylin wird mit 0,2 % Essigsäure versetzt und im Licht stehen gelassen. Ist der gewünschte (niedrigere) Viskositätsgrad erreicht, so verwendet man die Lösung entweder in saurem oder durch alkoholische Aetznatronlösung neutralisiertem Zustande. Die Pyroxylinlösung bleibt dann klar. Die Viskosität einer Nitrozelluloselösung erreicht mit dem Höchstgehalt an Stickstoff ihr Maximum.

Spuren von Säure (in Amylazetatpyroxylinlösungen) vermindern die Viskosität — nicht so sehr, als in Aether-Alkohollösungen. Die Viskosität der Lösungen sinkt mit dem Ansteigen des Wassergehalts in den Nitriergemischen.

Die gleiche Zellulose kann in 8 Stunden bei 20° C, in 2 Stunden bei 40° C und in 15—20 Minuten bei 60° C in Nitrozellulose gleicher Löslichkeit, aber verschiedener Viskosität übergeführt werden.

Bei der Herstellung künstlicher Fäden kann man durch Zusatz von Wasser zu den Nitrozelluloselösungen die Viskosität der letzteren verändern.

Nach J. Douge soll die Nitrozellulose 6—10 % Wasser enthalten (Amerikan. Patent Nr. 699155, Britisches Patent Nr. 2476/1902, Deutsche Patentanmeldung D 11841), nach J. Stoerk 12—20 % Wasser (Britisches Patent Nr. 26982 1902), nach G. Lacroix 35—45 % Wasser (Britisches Patent Nr. 21922/1905, Französ. Patent Nr. 351265); H. de Chardonnet empfahl, Baumwolle mit 25—30 % Wasser (Britisches Patent Nr. 27527/1906, (Französ. Patent Nr. 371544) und B. Julich solche mit 21—24 % Wasser (Amerikanisches Patent Nr. 410404) zu verwenden.

Auf Grund von Versuchen fanden G. Lunge (Zeitschrift für angewandte Chemie 1906 S. 2051) und C. Piest (Zeitschrift für Schieß- und Sprengstoffwesen 1910, S. 409), daß bei höherer Temperatur nitrierte Baumwolle einen geringeren Gehalt an Nitrozellulose aufweist, bei Verlängerung der Nitrierzeit die Viskosität abnimmt, bei Verwendung von stark gebleichter, merzerisierter oder sonstwie veränderter Zellulose die Viskosität geringer ist (was ein längeres Auswaschen der Nitrozellulose bedingt), durch Zusatz von Mineralsäure (auch Essigsäure) zur Pyroxylinlösung die Viskosität abgeschwächt wird und daß ein ausgiebiges Waschen und Kochen der Nitrozellulose und ein hoher Grad an Stabilität nützlich sind zur Herstellung von Kollodium verhältnismäßig geringer Viskosität.

Alle Nitrozelluloselösungen geben bei genügend langer Einwirkung des Sonnenlichts einen geringen Niederschlag, wobei sich die Viskosität der Lösung entsprechend vermindert.

Nach C. Piest ist die Verminderung der Viskosität auf Verunreinigungen, wie Azetaldehyd in dem Lösungsmittel und auf Hydrozellulose- und Oryzelluloseester zurückzuführen (Zeitschrift für angewandte Chemie 1911, S. 968; 1913, S. 24). Tatsache ist, daß je schwerer die Nitrozelluloselösung ist, um so mehr ihre Viskosität herabgesetzt wird durch Zusatz von Nitrozellulose geringerer Viskosität. Eine Aether-Alkohollösung ist viskoser als eine Azetonlösung derselben Nitrozellulose. Nach G. Mc. Donald vermindert sich eine Azeton-Kollodiumlösung um die Hälfte ihrer Viskosität nach 7 tägigem Stehen in zerstreutem Tageslicht, im Finstern verändert sich ihre Viskosität nur wenig (Journal of Society of Chemical Industrie 1911, S. 251). Die Beobachtung von Piest, daß die Viskosität stark gebleichter Nitrozellulose geringer ist, hat O. Guttmann bestätigt (Zeitschrift für angewandte Chemie 1909, S. 1717). H. Schwarz hat festgestellt, daß die Lösungen von Nitrozellulose in alkoholischer Kampferlösung viskoser als die Azetonlösungen sind (Zeitschrift Chem. Ind. Koll. 1913, S. 32).

Die einschlägigen Arbeiten von Bruley (Mem. Poudres et Salpetres 1895—96, S. 111), Lehner (Zeitschrift für angewandte Chemie 1906, S. 1583), Klaye (Zeitschrift für d. ges. Schieß- u. Sprengwesen 1907, S. 381 und 403) und Berl (Zeitschrift für d. ges. Schieß- und Sprengwesen 1909, S. 81) hat F. Baker studiert und festgestellt, daß die vorhandenen Salpetersäureester der Zellulose ein gewisses bestimmtes Uebergewicht über die Mehrzahl der Kolloide vom Gesichtspunkt einer Untersuchung der physikalischen Eigenschaften ihrer Lösungen haben.

Bei der Prüfung der Viskosität wurden nur Lösungen angewendet, deren Konzentration 2 % nicht überstieg; die Nitrozellulose von der Herstellung der Sprenggelatine mit 11,85 % Stickstoff war vollständig löslich in Aether-Alkoholgemischen; die Löslichkeit der für die Ballistitfabrikation gebräuchlichen Nitrozellulose in Aether-Alkohol betrug 97,4 %; für die Corditfabrikation bestimmte Schießbaumwolle enthält 12,9 % Stickstoff und ihre Löslichkeit in Aether-Alkohol beträgt 9,6 %. Die Viskosität wurde in einer Reihe von Viskosimetern nach Ostwald-Poismille bestimmt und die erhaltenen Resultate zu Tabellen zusammengestellt.

Die Veränderung der Viskosität mit der Konzentration der Lösung folgt dem Gesetz:

$$n = n_0 (1 + ac)^K,$$

worin n und n_0 die Viskositäten der Lösung und der Lösungsmittel, c die Konzentration und a und k Konstanten, die von der Natur des Gelösten und des Lösungsmittels abhängen, bedeuten. Um verschiedene Lösungsmittel vergleichen zu können, wurde der Wert von $\frac{d \log n}{dc}$ als am geeignetsten gefunden. Die Nitrozellulose aus merzerisierter Baumwolle zeigte eine erheblich geringere Viskosität, als diejenige aus gewöhnlicher Zellulose.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Viskosität von Nitrozellulose in Kampfer-Alkohollösungen stellte H. Nishida (Kunststoffe 1914, S. 81, 105) fest, daß:

a) nichtstabile Zellulosenitrate und solche, die freie Säuren enthalten, geringere Viskositäten in Kampfer-Alkohol aufweisen;
b) organische Basen die Viskosität erhöhen;



c) andere Lösungsmittel als Kampfer und Kampferersatzstoffe die Viskosität vermindern;
d) die Viskosität infolge Steigerung der Temperatur der Lösungen abnimmt;
e) rühren oder der hindurchgeleitete elektrische Strom die Viskosität erhöht;
f) die Wirkung anorganischer Salze relativ ist (Wirkungskette);
g) langes Stehenlassen nach einer bestimmten Zeit keine Wirkung hat;
h) Oelzusatz die Viskosität ein wenig erhöht;
i) aromatische Säuren die Viskosität vermindern, aliphatische sie erhöhen;
k) Phenol im allgemeinen die Viskosität erhöht;
l) Nitrierung von langer Dauer eine geringere Viskosität gibt;
m) die Anwesenheit von Wasser in den Nitriersäuren einen bestimmten Einfluß auf die Viskosität ausübt;
n) der Gehalt der Salpetersäure zur Schwefelsäure in den Mischsäuren von großem Einfluß ist (ein Verhältnis von 25:35 gibt Nitrozellulose von höchster Viskosität);
o) der Stickstoffgehalt ohne Einfluß auf die Viskosität ist;
p) Bleichen die Viskosität vermindert;
q) Metallsalze (als Stabilisatoren) die Viskosität erhöhen;
r) je geringer der Wassergehalt, desto höher die Viskosität ist;
s) die Viskosität einer Mischung zweier verschiedener Nitrozellulosen kaum annähernd durch die gegebene Formel berechnet werden kann.

R. Frio bestimmte durch Messung der Viskosität einer Azetonnitrozelluloselösung die Veränderungen bei deren Aufbewahrung (Comptes rendus de l'Acad. des sciençes 1912, S. 31). Durch Zusatz von Aluminiumchlorid und Natriumformiat verminderte G. Clahen (Französisches Patent Nr. 434868) die Viskosität der Nitrozelluloselösungen. Ferner erzielten die Titanine Ltd. und P. Bowles durch eine geringe Menge Borsäure die Aufrechterhaltung der Viskosität in Zelluloseesterlösungen, insbesondere in Zelluloseazetatlösungen (Britisches Patent Nr. 136927). Nach Feststellungen von O. Carlsson und E. Thall wird die Viskosität von Lösungen der Nitrozellulose, der Azetylzellulose, des Zelluloids und anderer Zelluloseester durch Erhitzen, unter Vermeidung des Abdampfens des jeweiligen Lösungsmittels, auf Temperaturen zwischen 60° C und der Zersetzungstemperatur der Ester beständig vermindert, wobei diese Wirkung um so mehr eintritt, je länger und höher man erhitzt (Britisches Patent Nr. 136141). Bei Zelluloseazetat und anscheinend auch Zellulosenitrat steigert sich die Viskosität einer Lösung dieser Ester mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels in einem Alkylester einer Fettsäure; so bringt Methylazetat eine geringere Viskosität als z. B. Amylazetat hervor. Ferner bewirkt ein Harzsäurezusatz, daß Pyroxylinlösungen dünner werden; Zelluloidlösungen werden auf Zusatz von Schellack weniger viskos. Ersetzt man ferner einen Teil des Lösungsmittels in einer Nitrozelluloselösung durch ein Nichtlösungsmittel, und zwar bis nahe zum Beginn der Fällung, so wächst die Viskosität der Lösung.

Erhitzen unter Druck verringert die Viskosität einer Pyroxylinlösung, während das Austreiben der Luft aus einer Lösung bei Zimmertemperatur eine geringe Erhöhung der Viskosität zur Folge hat.

Ein Zusatz von denaturiertem Alkohol (nicht mehr als 5% für gewöhnlich) reduziert die Viskosität einer zu viskosen Pyroxylinlösung. Benzol wirkt in dieser Richtung weniger als Benzin, wenn solches zu Pyroxylinlösungen in äquivalenten Volumen zugesetzt wird. Länger gestapelte Baumwolle gibt unter den gleichen Bedingungen viskosere Nitrate als kürzer gestapelte Baumwolle. Dieselbe Baumwolle gibt bei klarem Wetter nitriert ein viskoseres Nitroprodukt als an trüben, nebligen Tagen.

Die Herstellung „flüssiger" Nitrozellulosen ist eine Kunst, die nicht aus Lehrbüchern gelernt werden kann. Die Viskosität von Nitroprodukten aus Ramiefaser in Aether-Alkohol-, Amylazetat- oder Azetonlösung ist größer, geringer diejenige der aus Flachs, am geringsten diejenige der aus Baumwolle erhaltenen Nitroverbindungen. Die von T. Chandelon angegebenen Daten bringen nichts neues (Kunststoffe 1914 S. 4). Geringe Mengen Wasser in der Nitrozellulose oder den Lösungsmitteln verändern oft ihre Viskosität und Löslichkeit merklich.

E. Higgins und E. Pitman haben eine Anzahl der gebräuchlichen Viskosimeter für die Bestimmung der Viskosität von Pyroxylinlösungen betreffs ihrer Genauigkeit, leichten Handhabung, untersucht und Vergleiche mit den Standardflüssigkeiten (Zuckerlösungen, Glyzerol, Rizinusöl) angestellt. Sie fanden dabei, daß:
a) Ausflußviskosimeter mit kleinen Ausflußöffnungen für Lösungen mit geringer Viskosität geeignet sind;
b) das Stellballviskosimeter ungeeignet ist, es sei denn für die Bestimmung sehr hoch viskoser Lösungen;
c) das Stormerviskosimeter der beste der geprüften Apparate ist;
d) die Wichtigkeit, die Viskositäten in absoluten Einheiten auszudrücken, nachdrücklichst zu betonen ist.

Weiterhin hat W. Gibson ermittelt, daß zwischen der Viskosität von Zelluloselösungen und derjenigen von Nitrozelluloselösungen verwandtschaftliche Beziehungen bestehen (Journal of Chemical Society 1920 S. 479—493).

Die Viskositätskonzentrationskurve für Zellulose in Kupferoxydammoniak wurde untersucht, aber die einfache Formel von Arrhenius kann nur für geringe Konzentrationsgrade angewendet werden.

Beobachtungen haben ergeben, daß ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Viskosität und der Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniaklösung besteht. Bei ungewöhnlich hoher Nitriertemperatur macht sich die hydrolysierende Wirkung der Schwefelsäure geltend, und steigt bis zu dem Punkte an, an dem eine beträchtliche Menge der Nitrozellulose in dem Esterisierbade in Lösung geht: dadurch entstehen Verluste nicht nur an Zellulose, sondern auch an Säure.

Bei der Herstellung von Filmen und Kunstleder wird die Verminderung der Viskosität nicht bis zu dem Punkte der völligen Wiedergewinnung des Lösungsmittels getrieben, die auf Kosten der Spannmöglichkeit des Stoffes erfolgen müßte.

Nach J. Hill (Exerimental Report Nr. 116, 26. 11. 1918) stellt die in Gretna (Schottland) von der R. D. B. Cotton waste hergestellte Nitrozellulose keine homogene Masse dar, kann vielmehr durch ein Sieb Nr. 20 in 2 Bestandteile zerlegt werden. Der feinere Bestandteil beträgt 85% und zeigt geringere Viskosität als der gröbere und stellt 15% der ganzen Mischung dar. Der letztere Anteil enthält etwa 1,8% Nitrozelluloseknoten, d. i. 0,27% der in der ganzen Mischung enthaltenen Knoten. Letztere sind in dem besten Lösungsmittel vollkommen löslich, aber weniger löslich in anderen Aether-Alkoholmischungen und können von den vorhandenen Lumpen durch Behandeln mit einem Aether-Alkoholgemisch im Verhältnis 25:75 getrennt werden. Die höhere Viskosität des gröberen

Anteils ist also durch die Anwesenheit dieser Knoten bedingt.

W. Gibson und R. Mc. Call (Journ. of Society Chem.-Ind. 1920 S. 172) machten bei der Gelatinierung des Cordits während des Krieges interessante, die Viskosität der Lösungen betreffende, Beobachtungen. Wenn geeignete Bedingungen gewählt werden, ist die Viskosität einer Aether-Alkohollösung der Nitrozellulose charakteristisch und ein feststehendes Kriterium. Ihre Lösungen bestanden aus 4 g Nitrozellulose in 100 ccm der Lösungsmittelmischung; es wurde beobachtet, daß die Viskosität nicht eine konstante Größe zeigte, sondern im allgemeinen anstieg. Sie änderten das Verhältnis vom Alkohol zum Aether und erhielten folgende Resultate:

Viskosität von 4 g Nitrozellulose (12,2% Stickstoff) in 100 ccm Aether-Alkohol.

Verhältnis vom Aether zum Alkohol (Vol:)	Viskosität: (Zeit in Sek.)
80:20	160,7
75:25	59,6
70:30	39,9
60:40	28,8
50:50	23,1
45:55	26,1
40:60	30,5
30:70	90,4

Es ist also die geringste Viskosität bei einem Verhältnis des Aethers zum Alkohol von 55:45. Wächst oder fällt der Aethergehalt gegenüber dem Alkohol, so steigt die Viskosität bis sie einmal das Maximum 80:20 und das andere Mal 30:70 erreicht. Bei Verhältnissen außerhalb dieser Grenzen wird die Nitrozellulose nicht gelöst. S. Arrhenius fand auf Grund von Messungen ein ähnliches Verhältnis betreffend die Viskosität der Nitrozellulose in Azetonlösung von F. Baker (Biochemisches Journal 1917 S. 112). Arrhenius' Formel ist $\log \eta = \Theta C - \log \eta_0$. worin η und η_0 die Viskositäten der Lösung und des Lösungsmittels und C die Konzentration der Nitrozellulose bedeutet; Θ ist eine Zahl, die für eine begrenzte Zahl von Konzentrationen annäl[illegible]nd konstant ist. Arrhenius zieht folgende Schlüs[illegible]:

1. Bei einer gegebenen N[illegible]zellulose hängt die Viskosität ihrer Aether-Alkohollö[illegible]ng ab von dem Verhältnis des Aethers zum Alkohol [illegible] erreicht bei einem bestimmten Verhältnis ihr Min[illegible]m.

2. Innerhalb der untersuchte[illegible]Grenzen hängt das Optimum des Verhältnisses vom [illegible]ther zum Alkohol nicht von der Konzentration der Nitr[illegible]llulose in der Lösung ab, aber es ist eine charakteristische Eigenschaft der individuellen Nitrozellulose. Es scheint, daß der Stickstoffgehalt das Ausschlaggebende ist.

3. Das Minimum der Viskosität einer Nitrozelluloseprobe, erreicht in dem Lösungsmittel der besten Konzentration, ist wieder eine bestimmte und charakteristische Eigenschaft, obgleich der Wert dieses Minimums zum größten Teil abhängig ist von dem Ursprung und der Behandlung der Nitrozellulose, und daher die Bestimmung dieses Minimums einen brauchbaren Schutz bei der Herstellung gleichartiger Massen darstellt. — Die Beobachtungen von J. Maß u. R. Mc. Call (Journal of Chemicel Society 1913 S. 1653 und Bulletin de la Societé Chimique 1913 Seite 1477) ergaben, daß die Viskositäten der Nitrozellulosen in wasserfreiem Azeton verhältnismäßig sehr hoch sind, dagegen Spuren von Wasser die Viskosität verringern. Der Einfluß des Wassers verringert sich bei weiterem Zusatz, bis in wasserreichen Mischungen die Viskosität wieder steigt. Das Optimum des Lösungsmittel ist dann erreicht, wenn die Viskosität am geringsten ist. Sobald mehr als 12% Wasser im Azeton vorhanden ist, gestattet die Flüssigkeit nicht mehr die Dispersion der Nitrozellulose.

Nach J. Duclaux und E. Wollman (Bulletin de la Societé Chemique 1920 Seite 414) kann die Nitrozellulose in eine Anzahl von Fraktionen zerlegt werden, die in Azetonlösungen sehr verschiedene Viskositäten aufweisen, und zwar durch fraktionierte Fällung ihrer Azeton-Lösungen mit Hilfe wässerigen Azetons oder Wasser. —K—.

Referate.

R. Lauffmann, Zum Nachweis künstlicher Gerbstoffe. (Collegium 1920, Nr. 600, S. 171.) Die Ausführung des Prüfungsverfahrens zum Nachweis phenolhaltiger künstlicher Gerbstoffe gestaltet sich bei Leder folgendermaßen: Man übergießt 10 g des zerkleinerten Leders mit 100 ccm 2prozentiger Natronlauge, läßt unter öfterem Umrühren eine Stunde stehen, filtriert die alkalische Flüssigkeit in ein Becherglas, übergießt den Lederrückstand mit 100 ccm 2prozentiger Natronlauge, läßt unter Umrühren wieder eine Stunde stehen, filtriert zu dem anderen alkalischen Filtrat, neutralisiert mit Schwefelsäure, dampft die in eine Schale übergeführte Flüssigkeit völlig zur Trockne und führt mit dem fein zerriebenen Rückstand die Kalischmelze aus. Zu diesem Zweck trägt man den Trockenrückstand unter beständigem Umrühren allmählich in 20 ccm Kalilauge 1:1 ein, die sich in einem geräumigen etwa 100 ccm fassenden Silbertiegel befindet und vorher über kleiner Flamme etwas erwärmt wurde. Man erhitzt dann bei etwas größerer Flamme, bis alles Wasser verdunstet ist, hierauf stärker, bis der Tiegelinhalt nicht mehr teigig ist, sondern eine klumpige bezw. bröcklige Beschaffenheit angenommen hat. Den erkalteten Tiegelinhalt behandelt man mit verdünnter Schwefelsäure, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, gibt die Flüssigkeit in ein Becherglas, fügt Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit noch schwach sauer ist, setzt dann 100 ccm 10prozentiges Ammoniak zu und kühlt ab. Dann schüttelt man die Flüssigkeit zweimal mit etwa der Hälfte des Flüssigkeitsvolums Aether aus, wobei man etwa auftretende hartnäckige Emulsionen durch Zugabe von etwas heißem Alkohol beseitigen kann, destilliert den Aether ab und trocknet den Rückstand etwa 1/4 Stunde im Wassertrockenschrank. Man löst den Rückstand in 6 ccm heißem Alkohol, verteilt von der alkoholischen Lösung je etwa 1, 2 und 3 ccm auf Uhrgläser, verdünnt mit Alkohol auf etwa 4 ccm und fügt unter gutem Durchmischen einige Tropfen konzentriertes Ammoniak und dann je 2 Tropfen einer 0,6—0,7 Prozent wässerigen Lösung von Ferrizyankalium hinzu. Ein positiver Ausfall der Indophenolreaktion ist durch eine schwächer oder stärker blaue, zuweilen grünstichige Färbung gekennzeichnet. Da auch geringere Mengen von noch vorhandenen fremden organischen Stoffen die Reinheit der Färbung beeinträchtigen können, so müssen zur Erzielung deutlicher Reaktionserscheinungen die obigen Prüfungsbedingungen genau eingehalten werden. Zuweilen tritt in der alkoholischen Lösung bei Zugabe der Reagentien infolge flockiger Ausscheidung eine geringe Trübung auf. In solchen Fällen wird die Färbung deutlicher sichtbar, wenn man die nach Ausführung der Reaktion erhaltene Flüssigkeit durch ein kleines Filter filtriert, wobei dann bei positivem Ausfall der Reaktion die Flüssigkeit eine blaue bezw. grünlichblaue und das Filter, namentlich am Rande, eine blaue Färbung zeigt. Wenn künstliche Gerbstoffe der in Betracht kommenden Art vorhanden sind, so erhält man wenigstens bei einem der zur Prüfung verwendeten Anteile der alkoholischen Lösung eine deutlich positive Reaktion. Wenn Flüssigkeiten bezw. Gerbbrühen zur Untersuchung vorliegen, dann verdampft man einen Teil davon zur Trockne, zerreibt den Trockenrückstand, verwendet 2—3 g von diesem für die Kalischmelze und führt die Prüfung in der oben angegebenen Weise aus.

Ueber **Zellulose-Ester** wurden im technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover (Leiter: Geh. Rat Prof. Dr. H. Ost) folgende Arbeiten ausgeführt:

1. O. Voigt, Azetylierung der Zellulose. — Dissertation. Hannover 1906.
2. H. Ost, Studien über Zellulose-Azetate. — Zeitschrift angew. Chemie 1906, 993.
3. W. Schliemann, Ueber die Zellobiose und die Azetolyse der Zellulose. — Dissertation. Hannover 1910.
4. F. Westhoff, Zur Kenntnis der Viskose. — Dissertation. Hannover 1911.
5. H. Ost, F. Westhoff und L. Geßner, Zellstoffviskose und Stärkeviskose. — Liebigs Annalen 1911, 382, 340.
6. H. Ost, Geschichtliches über Zellulose-Azetate. — Zeitschrift angew. Chemie 1911, 304.
7. H. Ost und F. Katayama, Vergleichende Azetylierung von Zellulose, Hydrozellulose und alkalisierter Zellulose. — Zeitschrift angew. Chemie 1912, 1467.



8. F. Klein, Die B[illegible]oylierung der Zellulose. — Dissertation. Hannover [illegible]2.
9. H. Ost, Azet[illegible]yse der Zellulose zu Dextrose-Azetat. — Che[illegible]erzeitung 1912, Nr. 115.
10. H. Ost und F. [illegible]ein, Die Benzoylester der Zellulose. — Zeitsch[illegible] angew. Chemie 1913, 437.
11. H. Ost, Hydr[illegible]e und Azetolyse der Zellulose. — Liebigs Annale[illegible]13.
12. Mühlmeiste[illegible] Hydrolyse und Sulfolyse der Zellulose. — Disse[illegible]ion. Hannover 1913.
13. H. Ost, [illegible] F[illegible]enbildung beim Spinnen der Kunstseide. — [illegible]eitschrift angew. Chemie 1918, 141.
14. H. Ost, Chloroform- und azetonlösliche Zellulose-Azetate. — Zeitschrift angew. Chemie 1919, 66, 76 und 82
15. H. Ost und R. Prosiegel, Eine Zello-Isobiose. — Zeitschrift angew. Chemie 1920, S. 100.
16. R. Prosiegel, Azetolytische Abbauprodukte der Zellulose. — Dissertation. Hannover 1920.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 330017, Kl. 8h, vom 23. Oktober 1919, Zusatz zum Patent Nr. 320223. Otto Misch in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung einer Wandbekleidung. In dem Hauptpatent Nr. 320223 ist ein Verfahren beschrieben zur Herstellung einer Wandbekleidung, die vor allem die Vorzüge besitzt, abwaschbar und in ihrem Aeußeren einer Stofftapete ähnlich zu sein. Das Verfahren besteht darin, daß man auf die zu bedeckende Fläche ein geeignetes Bindemittel aufbringt und auf dieses Bindemittel eine poröse, zusammenhängende, tapetenartig bemusterte Schicht aus Papier oder Faserstoffgewebe legt, derart, daß die Schicht von dem Bindemittel durchtränkt wird und mit derselben auf der Unterlage erhärtet. Es hat sich nun gezeigt, daß bei Verwendung einer stärkeren, rauhen oder gerippten, porösen Schicht ein vollständiges Durchdringen des Bindemittels nicht immer zu erreichen ist. Um dies zu erzielen, soll nach der vorliegenden Erfindung nach dem Auflegen der Schicht in das Bindemittel die Schichtoberfläche mit einer mattauftrocknenden Harzlösung bestrichen werden. Diese Harzlösung kann auch als Bindemittel selbst gebraucht werden, so daß die Schicht von unten und oben durchtränkt wird. Schr.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 298541 vom 2. August 1916. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung von Tetrahydronaphthalin. Man leitet über einen auf etwa 140 bis 150° erhitzten Katalysator, der aus gleichen Teilen Kupferoxyd und Nickeloxyd besteht, Naphthalindämpfe zusammen mit Wasserstoff; das Destillat ist fast reines Tetrahydronaphthalin. Mit Nickeloxyd allein oder Kupferoxyd allein gelingt es nicht, bei Temperaturen von 140 bis 150° eine glatte Bildung von Tetrahydronaphthalin zu erzielen. Fr.

D. R. P. Nr. 298553 vom 13. September 1916. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung von Tetrahydronaphthalin. Man leitet über einen auf etwa 160 bis 180° erhitzten Katalysator, der aus Manganoxyd, Nickeloxyd und Kupferoxyd besteht, Naphthalindampf zusammen mit Wasserdampf ohne Anwendung von Ueberdruck. Die Reaktion geht sehr glatt vor sich und liefert fast reines Tetrahydronaphthalin. Fr.

D. R. P. Nr. 301713 vom 29. Januar 1916. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Naphthalin und seinen Derivaten. Man kondensiert Naphthalin mit Benzylchlorid, Xylylchlorid usw. in Gegenwart von Eisen oder seinen Verbindungen. Die erhaltenen Oele sollen für technische und für medizinische Zwecke verwendet werden. Fr.

D. R. P. Nr. 302521 vom 17. Juni 1916, Zusatz zum D. R. P. Nr. 301713. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Naphthalin und seinen Derivaten. Nach dem Verfahren des Hauptpatents erhält man Körper öliger Natur, wenn man Naphthalin und seine Derivate mit Aralkylhalogeniden, wie Benzylchlorid bei Gegenwart katalytisch wirkender geringer Mengen Eisen kondensiert. Verwendet man statt der Aralkylhalogenide höher halogenierte Derivate der Benzolhomologen, wie Xylylendichlorid, so erhält man harzartige Kondensationsprodukte, die für technische und medizinische Zwecke, z. B. zum Fixieren von Wundverbänden und anderen Verwendungsarten dienen. Fr.

D. R. P. Nr. 305575 vom 19. April 1917. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung harzartiger Kondensationsprodukte. Man kondensiert Tetrahydronaphthalin bei Gegenwart von Säuren mit Formaldehyd oder Formaldehyd entwickelnden Substanzen. Die erhaltenen harzartigen Kondensationsprodukte sind schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Chlorbenzol, Chloroform usw. Sie lassen sich sehr gut mit Terpentinöl, Leinöl usw. verarbeiten und eignen sich besonders zur Herstellung von Oellacken, wobei sowohl Terpentinöl wie auch Terpentinölersatz Verwendung finden können. Desgleichen kann man sie zur Herstellung von Fußbodenlacken benützen, die eine gewisse Härte besitzen sollen. Auch als Zusatzverdickungsmittel für fette, halbtrocknende Oele, ferner für Firnisse und billigere Rotationsdruckfarben kann man die neuen Harze verwenden. Endlich kommen sie auch als Zusatz für Momentlederschwärze in Frage, wobei teils größere Deckkraft erzielt, teils die Reibechtheit erhöht werden soll. Fr.

D. R. P. Nr. 310092 vom 4. November 1916. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. Verfahren zur Abscheidung organischer Gase bezw. Dämpfe. Man behandelt solche Gemische mit besonders poröser Kohle und treibt die von der Kohle absorbierten organischen Körper wieder mit Hilfe von Wasserdampf in der Hitze aus. Fr.

D. R. P. Nr. 324861 vom 25. Februar 1915. Tetralin-Gesellschaft m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Darstellung hydrierter Naphthaline. Technisches Naphthalin wird mit porösen Stoffen, wie Fullererde, Kieselgur, Tierkohle in geschmolzenem Zustande behandelt und filtriert oder destilliert. Das so gereinigte Naphthalin wird mit einem Katalysator, wie reduziertes Nickel, versetzt und in einem Autoklaven mit Wasserstoff unter Druck behandelt. Je nach der absorbierten Menge Wasserstoff erhält man nach diesem Verfahren Tetrahydro- oder Dekahydronaphthalin. Sie sollen für Beleuchtungszwecke, als Motortreibmittel, Schmieröl, Lösungsmittel usw. dienen. Fr.

D. R. P. Nr. 324862 vom 1. August 1915, Zusatz zum Patent Nr. 324861. Tetralin-Gesellschaft m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Reinigung technischen Naphthalins, insbesondere für die Darstellung hydrierter Naphthaline. Technisches Naphthalin wird mit porösen Stoffen unter Zusatz von verteilten oder leicht schmelzbaren Metallen, wie Eisen, Nickel, Natrium, Kalium oder auch mit Natrium allein bei Temperaturen oberhalb 100° behandelt. Das so gereinigte Naphthalin läßt sich leicht in Gegenwart eines Katalysators hydrieren, und die Wirksamkeit des Katalysators bleibt sehr lange erhalten. Fr.

D. R. P. Nr. 324863 vom 14. Mai 1916, Zusatz zum Patent Nr. 324861. Tetralin-Gesellschaft m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Reinigung technischen Naphthalins, insbesondere für die Darstellung hydrierter Naphthaline. Rohnaphthalin wird durch Behandeln mit solchen Metallverbindungen gereinigt, welche das Metall nur locker an einen nicht sauren Rest gebunden enthalten. Solche Verbindungen sind z. B. Natrium- oder Kaliumamid, Aluminium- oder Kalziumkarbid. Fr.

D. R. P. Nr. 329471 vom 23. Januar 1912, Zusatz zum Patent Nr. 312668 vom 12. März 1911. Fettindustrie-gesellschaft m. b. H. in Bremen. Verfahren zur Hydrierung organischer Verbindungen. Man behandelt organische Verbindung mit reduzierend wirkenden Gasen unter Verwendung von organischen Metallsalzen. So erhält man aus o-Nitrotoluoldämpfen und Wasserstoff unter Verwendung von Nickelformiaten als Katalysator o-Toluidin und Toluol, aus Propyläthylen Pentan. Fr.

D. R. P. Nr. 330358 vom 12. November 1919. Dr. ing. Walter König und Dipl.-Ing. Karl Hey in Dresden. Verfahren zur Darstellung von Furfurakrolein. Man läßt zu Furfurol bei Gegenwart geringer Mengen alkalischer Kondensationsmittel, wie Natriumhydroxyd, Azetaldehyd bei niedriger Temperatur langsam hinzulaufen. An Stelle von reinem Azetaldehyd kann man auch technischen, d. h. wasser- und paraldehydhaltigen Azetaldehyd in entsprechender Menge verwenden. Das Furfurakrolein scheidet sich als schwach gelber Kristallbrei in reiner Form ab. Fr.

D. R. P. Nr. 330811 vom 22. August 1912, Zusatz zum Patent Nr. 292649. Oelverwertung G. m. b. H. in Magdeburg. Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyzeriden. Nach dem Verfahren des Hauptpatents werden Fettsäuren oder deren Glyzeride in der Weise hydriert, daß man ein fein verteiltes Metalloxyd, wie Nickeloxyd, einträgt und bei höherer Temperatur Wasserstoff einleitet. Hierbei verteilt sich das Nickeloxyd in dem fetten Oele zu einer schwarzen Flüssigkeit, die wahrscheinlich ein Suboxyd des Nickels oder ein Nickeloxydhydrür in organischer Bindung enthält. Die so erhaltene Masse ermöglicht durch die kolloidal feine Verteilung der darin enthaltenen Nickelverbindung, die Hydrierung der Fette bei Temperaturen unterhalb 200° vorzunehmen. Der Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, daß man nur einen kleinen Teil des Oeles nur kurze Zeit auf höhere Temperaturen zu erhitzen braucht. Man geht dann mit der Temperatur herunter und setzt dann die Hauptmenge des zu härtenden Oeles hinzu. Fr.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 328212 vom 24. April 1918. Tetralin, G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer Bohnermasse. Es wurde gefunden, daß sich für die Reinigung und Instandhaltung von Fußböden, insonderheit Parkettböden, eine vorzüglich geeignete Bohnermasse dadurch erhalten läßt, daß man feste Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, Zeresin u. dgl. gegebenenfalls im Gemisch mit Wachsen, wie Bienenwachs, Karnaubawachs, Montanwachs in verseiftem oder unverseiftem Zustande in hydrierten Naphthalinen zur Auflösung bringt und die so erhaltene Masse alsdann erstarren läßt. Beispielsweise werden 1 Teil Bienenwachs und 4 Teile Zeresin in 20 Teilen Tetrahydronaphthalin gelöst. Das Produkt, das eine leicht gelbe Farbe hat, besitzt salbenartige Beschaffenheit und läßt sich mühelos in den damit behandelten Parkettboden einreiben, dem es einen vorzüglichen Glanz verleiht. Oder es werden 15 Teile

Bienenwachs mit 5 Teilen Paraffin verschmolzen, mit einer Lösung von 1 Teil Pottasche in 30 Teilen Wasser verseift und unter Rühren mit 10 Teilen Tetrahydronaphthalin verdünnt, oder 5 Teile Bienenwachs mit 1 Teil Pottasche in 5 l Wasser gelöst, verseift, mit 20 Teilen Wasser verdünnt und auf Blechpfannen getrocknet. Die so erhaltene seifenartige Masse wird alsdann in 25 Teilen warmem Dekahydronaphthalin unter Umrühren aufgelöst. Auch durch alleiniges Verrühren eines 10 Prozent Zeresin enthaltenden Paraffins in hydrierten Naphthalinen läßt sich eine brauchbare Bohnermasse herstellen. K.

D. R. P. Nr. 331624 vom 14. März 1920. John Luis in Magdeburg-Fermersleben. Verfahren, um das Einbrennen von Ruß an Kochgeschirren, Kesseln o. dgl. zu verhindern. Die Töpfe und Kochgeschirre werden vor der Benutzung leicht mit einer Mischung von Schmierseife, Sand und Erdfarbe eingerieben. Dadurch bildet sich eine hauchartige Schicht, die auffälligerweise nun nicht etwa verbrennt oder abläuft, wie dieses zunächst zu erwarten war. Beim Reinigen des Geschirrs wird dann die dünne Schicht wieder abgewaschen und bei der nächsten Benutzung frisch aufgetragen. Das Auftragen kann mit einer Bürste, einem Lappen o. dgl. erfolgen. Es hat sich herausgestellt, daß nur eine Mischung aus den oben erwähnten Stoffen den gewünschten Erfolg ergibt. Schmierseife allein würde anbrennen. Der Zusatz der Erd- oder Mineralfarbe verhindert dieses Anbrennen, und durch den feinen Sandzusatz ergibt sich eine gleichmäßige Verteilung. Die Mischung wird etwa beispielsweise derart hergestellt, daß man 60 Prozent Schmierseife mit 35 Prozent Sand und 5 Prozent trockner Erd- oder Mineralfarbe mischt und diese Mischung so lange verrührt, bis eine gleichmäßige Masse hergestellt ist; das wird nach etwa 10 bis 15 Minuten eintreten. Diese Masse ist dauerhaft und die Verteilung darin so gleichmäßig, daß nur ein einfaches Aufstreichen notwendig ist, um den gewünschten Erfolg herbeizuführen. Die Töpfe werden nun nicht mehr schwarz, und auch das Scheuern fällt vollständig weg, da der verhältnismäßig geringe Zusatz von Sand nur leicht aufgerieben wird. K.

Brit. Patent Nr. 144342. W. P. Thompson, Liverpool. Behandlung von Holz usw. Holz, Gewebe usw. wird dadurch feuersicher und widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse gemacht, daß man es mit der Lösung behandelt, die man durch Behandlung einer starken Zinksalzlösung, des Chlorids, Sulfats usw. mit einem geringen Ueberschuß von Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Ammoniumchlorid, -bromid, -jodid, -sulfat usw. erhält. Die erhaltene Lösung ist nicht schleimig und alkalisch gegen Phenolnaphthalin, sie enthält 2—10 Prozent gebundenes Zink. Es werden z. B. 20 kg Ammoniumchlorid in 300 Litern Zinkchloridlösung von 50 Prozent aufgelöst und zu der Mischung werden nach und nach und unter dauerndem Rühren 350 Liter Ammoniaklösung von 28 Prozent zugegeben. Mit Wasser wird auf 1000 Liter gebracht, man rührt so lange, bis die Temperatur auf 30° C gefallen ist. Die Lösung wird aufgespritzt oder das Holz, Gewebe usw. wird eingetaucht, bei Holz wird mit Vakuum und Druck gearbeitet. Wird das Gut getrocknet, was durch Hitze beschleunigt wird, so scheidet sich das Zink als Oxyd oder Oxysalz aus. S.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 331175 vom 10. Juli 1915. Gesellschaft für Verwertung chemischer Produkte m. b. H., Kommanditgesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leder. Zusatz zum Pat. Nr. 307582. In dem Hauptpatent 307582 ist ein Verfahren zur Herstellung von Ledersatz unter Schutz gestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Eiweißkörper, wie Bakterienhäute, Hefeeiweiß, Albumin, Gemische dieser Stoffe u. dgl. einer vorsichtigen mineralischen Oberflächengerbung und einer organischen Durchgerbung der ganzen Masse unterworfen werden. Durch die mineralische Oberflächengerbung wird die Widerstandsfähigkeit der obersten Schichte gegen mechanische Abnutzung erzielt, während durch die organische Ausgerbung die Unlöslichkeit des Produktes unter Erhaltung der Bieg- und Bruchfestigkeit herbeigeführt wird. Es hat sich nun gezeigt, daß für viele Zwecke von der mineralischen Oberflächenhärtung ganz oder teilweise abgesehen werden kann, wenn an ihrer Stelle eine Lackierung vorgesehen wird, dadurch wird gleichzeitig eine völlige Unempfindlichkeit des Materials gegen Wasser und Gasdichtheit erzielt. Um eine innige Verbindung der aufzubringenden Lackschicht mit der ungehärteten oder schwach gehärteten Schichte zu erzielen, wird diese vor dem Auftragen des Lackes aufgerauht. Das Lackieren erfolgt mit den gebräuchlichen Lacken, z. B. Azetylzelluloselacken, Zaponlacken, oder Oellacken. Wird das Ledersatzmittel keinen höheren Wärmegraden ausgesetzt, die ein nicht durchgegerbtes Material zum Schmelzen bringen würden, dann kann von der vegetabilischen Gerbung gänzlich abgesehen werden, was mit einer weiteren erheblichen Vereinfachung und Verbilligung des Verfahrens verbunden ist. K.

D. R. P. Nr. 331440 vom 26. Oktober 1917. Richard Weiß in Hamburg. Verfahren zur Gewinnung von zur Herstellung hornartiger, durchscheinender Massen geeignetem Kasein. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Kasein, welches zur Herstellung von durchscheinenden, hornartigen Massen dienen soll. Bei dem bekannten Verfahren zur Gewinnung von Kasein, bei welchem man das Kasein in Alkali löst, absetzen läßt und aus der erhaltenen klaren Lösung wieder ausfällt, geht ein Teil des Kaseins verloren und das erhaltene Kasein hat durch die Alkalibehandlung seine ursprünglichen Eigenschaften, welche für die Verarbeitung zu plastischen Massen von wesentlicher Bedeutung sind zum Teil verloren. Gemäß vorliegender Erfindung wird zwecks Gewinnung des Kaseins die Magermilch von dem Albumin befreit und alsdann das Kasein mit essigsaurer Tonerde ausgefällt und dann in bekannter Weise entfettet. Zur Ausführung des Verfahrens wird die Magermilch mehrmals bis auf etwa 62° C erhitzt, bis sie vollkommen von dem Albumim befreit ist. Alsdann wird das Kasein mit essigsaurer Tonerde gefällt und scheidet sich in großen Flocken aus, welche in kurzer Zeit zusammenschrumpfen. Nach dem Auswaschen mit dem Wasser werden die letzten Reste desselben mit Alkohol verdrängt, worauf das Kasein mit Benzol entfettet wird. K.

D. R. P. Nr. 326541, Kl. 39a. Felten & Guilleaume, Carlswerk Akt.-Ges. in Köln-Mülheim. Verfahren zum Aufvulkanisieren von Kautschuk, Regenerat und ähnlichen Mischungen auf Metalle. Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Aufvulkanisieren von Kautschuk, Regenerat und ähnlichen Massen auf Metalle, bei dem zwischen Metall und Kautschuk eine Zwischenlage vorgesehen wird, und besteht darin, daß als Zwischenlage eine klebrige, zähflüssige, balsamartige Masse verwendet wird, die von dem Kautschuk nicht aufgesaugt wird. Hierdurch wird ein Poröswerden des Kautschuks an dem am Metalle anliegenden Teile verhindert. Als Beispiel solcher Massen seien die bei der Herstellung von künstlichen Kautschuken gewonnenen Zwischen- und Nebenerzeugnisse genannt. H.

Papier und Pappe (Klasse 55).

D. R. P. Nr. 326941 vom 9. Oktober 1917. Hermann Eugen Dietz in Heilbronn a. N. Verfahren zur Verwertung von Lederabfällen. Die Lederabfälle irgendwelcher Art werden zunächst mittels geeigneter Vorrichtungen vom Schmutz befreit und werden dann in einer Kochvorrichtung in einer wässerigen, alaunhaltigen Lösung unter Zusatz geringer Mengen von Säuren, welche das Leder in der Alaunlösung nicht chemisch angreifen, bei etwa 95° C oder mehr gekocht, bis die Lederabfälle in sich zu einem Körper zusammenfließen. Die alaunhaltige Lösung kann etwa 5 Gewichtsteile Alaun auf 100 Teile Wasser haben und in etwa gleichen Gewichtsteilen wie das Leder angewendet werden. Die zuzusetzende Säure, z. B. Essigsäure, kann etwa 2 Prozent der Lösung betragen. Das zusammengeflossene Leder, welches zunächst in Wasser nicht löslich ist und eine außerordentlich zähe Masse bildet, wird dann in einer Schmelzvorrichtung, die zweckmäßig im Wasserbad ruht, zum zweiten Male unter Zusatz ebenso geringer Mengen wie vorhin oder noch geringerer Mengen von Säuren der oben genannten Art geschmolzen. Als Säure eignet sich wieder ganz besonders Essigsäure. Würde eine Säure verwendet, die an sich Lederabfälle auflöst, so würde dadurch das Leder derart verändert, daß es seine wichtigsten Eigenschaften verlieren würde, und es würde ein feines Pulver erhalten, das nur noch als Füllmittel benützt werden könnte. Bei der schonenden, das Leder in seinen wichtigsten Eigenschaften nicht verändernden Behandlung, gemäß der Erfindung, wird zwar das Leder so aufgeschlossen, daß jeder seiner wertvollen Bestandteile für sich herausgezogen werden kann, daß aber auch die verflüssigte Masse nach dem Wiedererstarren wieder an Stelle von Leder verwendet werden kann. Nach der Schmelzung entsteht eine dickflüssige, brettartige, zähe Masse von außerordentlicher Klebkraft, die nach Erkaltung dickflüssig bleibt. Diese Masse läßt sich ohne weiteres als Klebstoff benützen oder auf Gelatine verarbeiten. Sie kann auf Schuhwerk, Lederwaren irgendwelcher Art oder auch auf andere Stoffe aufgestrichen, soweit nötig, bearbeitet und mit Formaldehyd wasserunlöslich gemacht werden und bietet in dieser Weise ein wertvolles Mittel zur Ausbesserung von Schuhwerk o. dgl. Hinzufügung von zu Wolle zerkleinerten Lederabfällen mit etwas Glyzerin ergibt nach Pressung in geeignete Formen ein sehr widerstandsfähiges festes Kunstleder, welches im wesentlichen alle vorteilhaften Eigenschaften des wirklichen Leders besitzt. Dieses Kunstleder wird nach der Pressung zweckmäßig mit Formalin getränkt. Kunstkork, Fußbodenbelag, hornartige Masse, welche sich zur Herstellung von Knöpfen und Griffen o. dgl. eignet, lassen sich aus der verflüssigten Ledermasse gewinnen durch Hinzufügung entsprechender Füllstoffe und gegebenenfalls Farbstoffe und Behandlung mit Formaldehyd. Aber auch besonders plastische und elastische Massen, wie z. B. Druckerwalzenmasse, lassen sich aus dem verflüssigten Leder und unter Hinzufügung von Glyzerin gewinnen. K.

D. R. P. Nr. 328734, Kl. 55f, vom 28. September 1918. Erfurter Fabrik für Schuhbestandteile, Ewald Arnold & Heinemann, Erfurt. Verfahren zur Herstellung endloser Riemen oder ähnlicher Gegenstände aus durch eine gerbende Behandlung gewonnenen Ledersatzstoffen. Es ist bekannt, als Ersatz für Leder dienende Stoffe in der Weise zu erzeugen, daß man eine mit einem gerbbaren Bindemittel getränkte Papier- oder Papiergewebebahn oder dgl. auf ein walzartiges Gerüst aufwickelt. Nach der Erfindung erfolgt dieses Aufwickeln der getränkten Bahn unter regelbarem Druck. Ein so hergestellter Riemen ist von homogener Zusammensetzung, besitzt eine beträchtliche Festigkeit und einen verhältnismäßig geringen Streckungskoeffizienten und weist den für Treibriemen wertvollen Vorteil der Endlosigkeit auf, der mit Leder als Ausgangsstoff nicht zu erreichen ist. Schr.



Technische Notizen.

Das aktive Film-Brandschutz-Verfahren. Vor kurzem fand in Berlin vor Vertretern der maßgeblichen Behörden, wissenschaftlichen Institute und Firmen die Demonstration eines aktiven Film-Brandschutz-Verfahrens statt. Die überraschend günstigen Ergebnisse dieses Verfahrens gehen auf Vorarbeiten zurück, die bereits vor dem Kriege zu besonderen Hoffnungen berechtigten. Das Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß der Film in seiner Nitro-Gruppe so große Sauerstoffmengen enthält, daß eine einmal eingeleitete Zersetzung auch unter Abschluß des Luftsauerstoffes fortschreitet, und daß es ferner zwar möglich ist, durch energische Ableitung der bei dem Zerfall freiwerdenden Wärme die weitere Zersetzung zu hemmen, daß aber praktische Mittel hierzu kaum gefunden werden dürften, — wobei als praktische Forderung in erster Linie zu betrachten ist, daß die geretteten Filmteile auch weiterhin vollkommen brauchbar bleiben sollen. Wenn es also z. B. möglich ist, brennende Films dadurch abzulöschen, daß man sie in Wärme absorbierende Lösungen wirft, oder mit entsprechenden Pulvern überstreut, so können diese Mittel für die Praxis als vollwertig nicht anerkannt werden, da das dem Feuer entrissene Material für Projektions- oder Kopier-Zwecke nicht mehr verwendbar ist. Diese Tatsache führte zu dem Schluß, daß der einzig gangbare Weg zum Schutze von Films gegen Feuergefahr der sei, Initialbrände auf einen möglichst kleinen Herd zu beschränken, und die übrigen Filmbestände durch möglichst wirkungsvolle Wärmeschutzmittel vor der Zufuhr schädlicher Wärme jeder Art zu bewahren.

Das neue Verfahren baut also im wesentlichen auf dem Grundsatz auf, die zu lagernde Filmmasse möglichst weitgehend zu unterteilen, und das Uebergreifen von Flammen oder der bei einem Initialbrand freiwerdenden Hitze auf die mitgelagerten Bestände energisch zu unterbinden. Auf ähnlichem Wege gingen auch andere Erfinder vor, sie scheiterten jedoch daran, daß sie sich bei der Isolation der Films gegen Wärme mit schlechten Wärmeleitern, also gewissermaßen passiv wirksamen Materialien begnügten. Das neue Verfahren verdient demgegenüber die Kennzeichnung „aktiv", weil es die dem Schutzgefäß von außen oder innen zugeführten Wärmemengen auf ihrem Wege nicht nur hemmt, sondern die Wärme in der Schutzmasse verarbeitet und bindet. Die Schutzgefäße, die in ihrer Form allen Bedürfnissen leicht angepaßt werden können, die also sowohl als Kästen wie auch als ganze Schränke ausführbar sind, bestehen aus doppelten Metallwandungen, zwischen welchen eine besondere, durch Patente in allen in Betracht kommenden Ländern geschützte Masse eingebracht wird, die unter gewöhnlichen Verhältnissen absolut stabil ist, unter dem Einfluß gefährlicher Temperaturerhöhungen jedoch chemisch reagiert und dabei die Wärme in unschädliche Energieform überführt.

Interessant ist es, daß, wie so viele andere erfolgreiche Erfindungen, so auch dies neue Verfahren von ursprünglich falschen Gesichtspunkten ausging. Das grundlegende Patent nahm an, daß die in die Hohlwände der Schutzgefäße eingebrachte Masse unter dem Einfluß gefährlicher Wärme Kohlensäure und ammoniakalische Dämpfe entwickeln solle. Die Kohlensäure war als flammenerstickend gedacht, während die Ammoniakdämpfe die bei der Erhitzung aus dem Filmmaterial austretenden und die weitere Zersetzung begünstigenden Gase neutralisieren sollten. Nachdem jedoch feststand, daß, wie oben bereits auseinandergesetzt, die Abschirmung oder Bindung des Luftsauerstoffes zwecklos ist, und daß ferner Ammoniak direkt filmfeindliche Eigenschaften besitzt, mußte die Theorie als irrtümlich verlassen und nach dem wirklichen Grunde der bei den früheren Versuchen einwandfrei beobachteten tatsächlichen Schutzwirkung gesucht werden.

Die einschlägigen Arbeiten wurden wissenschaftlich durchgeführt und die in dem Laboratorium erzielten Ergebnisse an Hand großer Apparate im Werke der Aktien-Gesellschaft für Automobil-Bau, Berlin-Lichtenberg (A. G. A.) fortgeführt und dort kürzlich beendet. Es trat dabei deutlich zutage, daß das alte leicht bestechende Demonstrationsverfahren, Schutzgefäße einem offenen oder halb abgeschirmten Feuer auszusetzen, nicht als einwandfrei betrachtet werden kann. Die Versuchs- und Vergleichsgefäße wurden deshalb nach Abschluß der bis 300° gehenden Laboratoriumsversuche in Glühöfen gebracht. In solchen ist die Temperatur mit Hilfe von Pyrometern genau kontrollierbar. Die abschließenden Arbeiten wurden bei 800 bis 1000° ausgeführt.

Wie recht man hatte, wenn man die sogenannten „der Wirklichkeit entsprechenden" Brandversuche im offenen Feuer für täuschend hielt, erwies die mehrfache Probe. Die bisher als am widerstandsfähigsten bekannten Schutzkästen, die die in ihnen aufbewahrten Films bis zu 15 Minuten in offenen Feuern geschützt haben, waren wirklich hohen Temperaturen nicht gewachsen; nach wenigen Minuten ließen sie den Film aufflammen. Es zeigte sich zugleich, daß ein scharfer Unterschied gemacht werden muß zwischen einem vergleichsweise so zu bezeichnenden „Sturmangriff" des Feuers und anhaltender „Belagerung". Dem Sturmangriff gegenüber sind erfahrungsgemäß Films schon in einfachen Pappkästen sicher. Dieser Schutz genügt jedoch den praktischen Anforderungen nicht. Die Wirklichkeit verlangt, daß die Films so lange gegen das Feuer geschützt werden, bis erstens die in den betreffenden Räumen befindlichen Personen sich mit Ruhe in Sicherheit bringen konnten und zweitens die herbeigerufene Feuerwehr die erforderlichen Maßnahmen zur Beseitigung der Gefahr, d. h. zur Erstickung des Initialbrandes oder zur Bergung der Lagerbestände treffen konnte. Hierzu ist nach sachverständiger Schätzung je nach den örtlichen Verhältnissen $^1/_4$ Stunde erforderlich.

Die Erzielung eines nachhaltigen Schutzes war somit die Aufgabe. Es ist gelungen eine Masse zu finden, die die mit ihr beschickten Gefäße befähigt, beliebig lang dauernden Schutz auszuüben. Die neue Masse, die in jeder Beziehung frei von Filmgiften ist, kann verschiedenartig zusammengesetzt sein. Sie kann z. B. in der Hauptsache aus Kristallwasser haltenden Stoffen bestehen oder Substanzen enthalten, welche durch die Einwirkung von Hitze sich chemisch verändern und hierbei Wärme verbrauchen. Durch bedrohliche Wärme wird das Kristall- oder Reaktions-Wasser oder Gase aus den Schutzstoffen ausgetrieben. Die Abspaltung der Gase bezw. des Wassers und dessen Verdampfung verbraucht an sich viel Wärme. Es waren also solche Stoffe zu suchen, welche z. B. das in ihnen enthaltene Wasser schwer bezw. unter Aufnahme besonders großer Wärmemengen abgeben. Die Stoffe müssen dabei unter normalen Temperaturverhältnissen vollkommen stabil sein und vor allem muß die Abspaltung des Wassers dem Zweck entsprechend langsam und stetig verlaufen. Die innige Mischung der die Masse bildenden Grundstoffe mit geeigneten Katalysatoren ist ein wesentlicher Teil der Erfindung.

Der völlige Umsturz der dem ursprünglichen Patent zugrunde liegenden Gedankengänge brachte es nun gleichzeitig mit sich, daß das neue Schutzverfahren wesentlich vielseitiger verwendbar wurde. Es kommt jetzt nicht nur für Filmschutzkästen und Schränke in Betracht, sondern auch für brandsichere Kassetten aller Art, feuersichere Türen u. dgl., wo bisher die oben erwähnten passiven Brandschutzverfahren in Frage standen, d. h. wo man mit schlechten Wärmeleitern arbeitete. Was insbesondere die kleinen in großer Zahl in Privatgebrauch befindlichen Stahlkassetten betrifft, so boten solche bisher wohl Schutz gegen leichten Einbruch und unbefugte Kenntnisnahme; wird eine derartige Kassette aber dem Feuer ausgesetzt, so wird nach kurzer Zeit die durch die Metallwände schnell in das Innere vordringende Wärme die Dokumente oder Wertsachen angreifen und verkohlen. Nach dem neuen Verfahren ausgeführte Kassetten werden, je nach Dicke der Schicht, so lange völlig sicheren Schutz gegen Verkohlen bieten, bis die Feuerwehr sie bergen kann.

Naturgemäß verbraucht die chemisch arbeitende Masse die ihr innewohnende Schutzkraft während eines Brandes. Die Dicke der Schutzschicht, d. h. der Lichtraum der Hohlwandungen der Schutzgefäße muß sich folglich mit der verlangten Schutzzeit ändern. Im allgemeinen wird, wie oben angedeutet, es als hinreichend zu bezeichnen sein, wenn die absolute Schutzwirkung eine Viertelstunde dauert; denn innerhalb dieser Frist ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Feuerwehr heran. Wünschenswert ist eine mindestens halbstündige Schutzdauer. Nach den bisherigen Feststellungen entspricht 1 cm Schichtstärke der ungefähren Schutzdauer von 25 Minuten.

Das Verfahren gibt also ohne Zweifel ein Mittel an die Hand, die Gefahren der Filmlagerung jeder Art wesentlich zu verringern und neue Wege scheinen sich zu öffnen, um Werte aller Art, wie Dokumente und Kunstgegenstände, Gemälde usw. gegen Vernichtung durch Feuer nachhaltig, mindestens aber so lange zu schützen, bis die eingreifende Feuerwehr weitere Gefahr abzuwenden vermag.

Die Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg urteilt über die Erfindung u. a.: „Die erzielte Schutzwirkung ist so überwältigend, daß sich das Verfahren durchsetzen und mindestens so lange halten dürfte, als der unentflammbare Film nicht lebensfähig erscheint."

Adolf Lodemann, Major a. D., Ingenieur.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

22h, 2. St. 31912. Dr. Ernst Stern, Hannover. Leinölersatz. 22. IV. 19.

39b, 8. J. 19738. Bohumil Jirotka und Heinrich Küchenmeister, Berlin. Verfahren zur Herstellung von nicht kratzenden Bürsten und Kämmen. 23. X. 19.

22g, 6. L. 46459. Dr. Ernst Last und H. Th. Böhme A.-G. Chem.-Fabr., Chemnitz, Sa. Verfahren zur Herstellung von Bohnerwachs, Schuhkreme u. dgl. mittels Rohmontanwachs. 29. X. 17.

22g, 10. P. 36774. Dr. Plönnis & Co., Berlin-Friedenau, Wasserfeste Anstrichfarben. Zus. z. Pat. 301783. 28. V. 18.

22g, 10. P. 37212. Dr. Plönnis & Co, Berlin-Friedenau. Wasserfeste Anstrichfarben. Zus. z. Pat. 301783. 12. XI. 18.

22g, 14. Sch. 57093. Frau Lina Schmidt, Magdeburg. Verfahren zur Herstellung einer Paste zum Reinigen von Möbeln. 18. XII. 19.

22h, 1. D. 33214. Dr. Julius Demant. Hindenburg, O.-Schl. Verfahren zur Gewinnung von harzartigen Polymerisationsprodukten aus technischen Benzolen oder deren Derivaten. Zus. z. Anm. D. 33212. 2. II. 17.



22g, 10. D. 36756. Bertalan Duschnitz, Berlin-Friedenau. Phosphoreszierender Leuchtanstrich. 27. XI. 19.

39a, 15. P. 33342. Georg Philipp, Neukölln. Maschine zum Herstellen von Hohlkörpern aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. 15. VII. 14.

39b, 12. L. 46843. Dr. Leon Lilienfeld, Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder aus zerfaserten tierischen Sehnen und einem Bindemittel. 8. VII. 18. Oesterreich 14. V. 18.

22i, 2. C. 27747. Cappenberg & Co., Witten, Ruhr. Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen aus Sulfitablauge. 20. XII. 18.

12o, 19. T. 21969. H. Otto Trauns Forschungslaboratorium G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Diolefinen und ihren Polymerisationsprodukten. 23. IV. 18.

Erteilungen:

38g, 2. 332098. Aktiengesellschaft Althuon & Nielsen, Kopenhagen. Maschine zur Herstellung von Flaschenpfropfen. 7. XII. 17.

39b, 4. 331943. Erich Gabriel, Siegen i. W. Verfahren zur Herstellung eines Hartgummiersatzes. 28. XII. 17.

8c, 7. 332162. Johannes Schiech, Hangelar b. Bonn a. Rh. Verfahren und Vorrichtung zum Prägen von Papier, Papiergeweben und Kunststoffen in mehrfarbigen Mustern. 24. VII. 18.

39a, 8. 332974. Aktiengesellschaft Metzeler & Co, München. Verfahren zum Trocknen von Rohgummi mit Hilfe indifferenter Gase. 21. II. 19.

39b, 12. 332866. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von Lederersatz. 13. VI. 19.

22g, 6. 332908. Fa. Herbig Haarhaus, Köln-Bickendorf und Dr. Werner Hoffmann, Köln-Braunsfeld. Verfahren zum Imprägnieren und Grundieren von Holz. 3. III. 20.

22h, 1. 332725. Deutsche Konservierungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Marienfelde. Verfahren zur Veredlung von als Harzersatz dienenden technischen Gemischen von Chlornaphthalinen. Zus. z. Pat. 327704. 11. IV. 20.

23c, 1. 332909. Peter Friesenhahn, Berlin-Grunewald. Schmiermittelersatz. 25. VII. 19.

8h, 7. 306422 „K". Alb. Stanger, Schweighausen, U.-Els. Verfahren zur Herstellung von staubdichten Geweben irgendwelcher Art, insbesondere Papiergeweben. 19. VI. 17.

Oesterreich.

Aufgebote.

39a A 2536 16 Internationale Galalith-Ges. Hoff & Co., Harburg (Elbe). Verfahren zur Herstellung gleichmäßig marmorierter Kunsthornmassen aus Kasein u. dgl. durch Färbung von Masseteilen und Vereinigung derselben zu einer zusammenhängenden Masse, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Grundmasse hergestellten Stückchen mit Farbstofflösung gebeizt und nach hinreichender Beizung der Randschicht die Stückchen bis zu einer genügenden Härte angetrocknet und dann unter gelinder Knetung in der Wärme zu Blöcken, Platten, Stäben oder Formstücken verarbeitet werden, zu dem Zwecke, eine gleichmäßig gemusterte Masse zu erhalten, aus der kleine Gegenstände von möglichst einheitlichem Muster unmittelbar bei der Verarbeitung gewonnen werden. — Ang. 5. VI. 16.

55a A 3289 19 Rud. Kran, Generaldirektor, Basel. Verfahren zur Herstellung von Rohpappe für Dachpappen, Unterlagspappen, wärmeisolierende Umhüllungen usw. Holz oder holzige oder andere gleichwertige stark mit inkrustierenden Substanzen durchsetzte Gewächse werden in bekannter Weise unter Ausschluß von Chemikalien durch Dämpfen oder Kochen mit Wasser erweicht, dann wird das Produkt schwach gemahlen und auf der Papier- bezw. Pappmaschine zu einer lockeren Stoffbahn verarbeitet. — Ang. 21. X. 19 (Deutsches Reich).

55c A 2601 18 Anton Frydensberg, Gärtner, Tisvilde (Dänemark). Verfahren zur Behandlung von Tang, um ihn als Masse in der Papierfabrikation usw. verwendbar zu machen. Der frische, feuchte Tang wird zerrissen und mit einer Mischung von gebranntem Kalk, einer geringen Menge Salzsäure und einer geringen Menge Chlorkalk — z. B. 4 kg Chlorkalk, 1 kg ungelöschten Kalk und 1/5 l Salzsäure zu 50 kg Tangmasse — erweicht, hierauf mit Oxalsäure behandelt, ausgespült und nach Zusatz von Soda im Holländer verarbeitet. — Ang. 10. V. 18.

Erteilungen.

23b P. N. 83910 Gg. Calvert, London. Vorrichtung zur Hydrogenisation von Fetten und Oelen. — Beg. 15. VIII. 16.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Walbel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

herausgegeben von Dr. **Richard Escales**, (München)

1. Märzheft 1921	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen österr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26.	11. Jahrg. Nr. 5

INHALT:

Kunstmassen für Kinderspielwaren.

Von E. J. Fischer.

Die Spielsachen für unsere Kinderwelt wurden in früheren Jahrhunderten aus den einfachsten und billigsten Rohstoffen, wie solche entweder die Natur unmittelbar lieferte, hauptsächlich aus Holz oder aus den durch längst bekannte Fabrikationsprozesse gewonnenen Erzeugnissen, die selbst wieder Rohstoffe für zahllose Gebrauchsgegenstände des täglichen Lebens geworden sind, z. B. aus Metallen, insbesondere Eisenblech, Glas, keramischen Produkten, Papier, Pappe usw., oft schon mit bewundernswerter Geschicklichkeit und mit gutem Geschmack ausschließlich durch Handarbeit hergestellt. Durch die in moderner Zeit auf fast allen Gebieten des Kleingewerbes erfolgreich durchgeführten Bestrebungen, die Handarbeit durch Maschinenarbeit zu ersetzen, entwickelte sich auch aus der vielfach als örtlich Heimarbeit betriebenen Spielzeugmacherei bereits in den letzten Dezennien des vorigen Jahrhunderts in verschiedenen Gegenden Mitteldeutschlands eine ansehnliche Spielwarenindustrie. In dieser neuen Industrie galt es nun auch, neue und eigene Wege zu erschließen. Die Einführung vieler neuen Rohstoffe bedingte auch gleichzeitig eine weitgehende Anwendung neuer Fabrikationsverfahren, bei denen hauptsächlich das Gießen und Pressen von besonders zusammengesetzten Kunstmassen zur Erzeugung von Massenartikeln eine Rolle spielt. Im folgenden Abschnitt soll nun ein Ueberblick über einige für die fabrikmäßige Herstellung von Kinderspielwaren und Unterhaltungsspielen vorgeschlagene Kunstmassen geliefert werden, ohne jedoch auf die spezielle mechanische Verarbeitung und Bearbeitung dieser Massen zu den zahllos verschiedenen Fabrikaten ausführlich einzugehen.

Die betreffenden Kunstmassen, bzw. die aus ihnen gefertigten Spielwaren sollen im allgemeinen folgende Anforderungen und Eigenschaften erfüllen: 1. Gute Formbarkeit und Bearbeitbarkeit, sowie scharfe Prägbarkeit; 2. die aus der betreffenden Kunstmasse hergestellten Gegenstände sollen eine gewisse hinreichende Dauerhaftigkeit gegen Bruch, Stoß usw. besitzen und hierdurch nicht so leicht in scharfe oder spitze Bruchstücke zerfallen, die eine Verletzung der Kinder veranlassen könnten, ferner ihre Form unverändert behalten; 3. Indifferenz gegen Wasser und andere Flüssigkeiten, wodurch die Erzeugnisse äußerlich verändert oder teilweise gelöst werden könnten; 4. durch die Einwirkung mäßiger Hitze oder andauernde Sonnenbestrahlung darf die Masse keine Form- oder sonstige Veränderung zeigen; 5. die Kunstmassen dürfen keine giftigen oder schädlichen Substanzen enthalten, und die Erzeugnisse dürfen auch nicht mit ebensolchen Farben oder Lacken dekoriert sein; 6. die Erzeugnisse sollen ein gefälliges, einheitliches Aussehen besitzen und zuletzt 7. auch nicht allzu teuer sein.

Bevor nun auf die Besprechung und Erzeugung dieser Kunstmassen näher eingegangen werden soll, soll versucht werden, eine zweckmäßige Einteilung für sie herzustellen. Naheliegend, jedoch wenig praktisch wäre wohl eine Gruppierung der Massen nach der Art der aus ihnen gebildeten Spielwaren, wie z. B. 1. Massen für Puppen und Puppenteile; 2. Massen für Tierfiguren; 3. Massen für Bausteine zu Baukästen; 4. Massen für einige Gesellschaftsspiele (Domino, Dame, Schach, Billard, Kegel usw.) und 5. plastische Massen zum Selbstformen und Modellieren für Kinder. Da sich für viele verschiedene Artikel dieser einzelnen Gruppen die gleichen Kunstmassen als Rohstoffe gemeinsam verwenden lassen, so ist eine scharf begrenzende Anordnung jener Massen auf dem angedeuteten Wege nicht möglich. Dieses Ziel kann aber sofort erreicht werden, wenn die betreffenden Kunstmassen nach ihrem vorwiegenden oder kennzeichnenden Bestandteil angeordnet werden. So ergeben sich nachstehende acht typische Klassen

von Kunstmassen für Spielwaren: 1. zellulosehaltige, 2. stärkehaltige, 3. zelluloseesterhaltige, 4. leimhaltige, 5. kasein- oder albuminhaltige, 6. wachshaltige, 7. faserstoffhaltige und 8. ton-, gips- oder magnesithaltige Massen.

Von diesen Kunstmassen sind für den vorliegenden Zweck die zellulosehaltigen die wichtigsten und schon am längsten bekannten. Bereits vor mehr als 100 Jahren wurden aus Zellulose zahlreiche Gebrauchsgegenstände gefertigt, weil die Herstellungsweise eine ziemlich einfache war und die erzeugten Gegenstände leicht und beliebig dekorierbar, und sehr haltbar waren. Die am besten bekannte Kunstmasse dieser Art ist das Papiermaché, das früher nur aus zerkleinertem Altpapier oder Papierabfällen durch Aufweichen in Wasser und scharfes Pressen des erhaltenen Papierbreies hergestellt wurde. Heute wird hierzu gewöhnlich das in der Papierfabrik durch Vermahlen im Holländer gewonnene Papierzeug aus Hadern, Zellstoff und Holzschliff verwendet, die entweder für sich allein oder in bestimmten Verhältnissen miteinander gemengt und dann noch mit Füllstoffen wie z. B. Ton, Kaolin, Gips, Magnesit, Schiefermehl usw. vermischt werden. Erhält die Papiermasse Zusätze von Substanzen, die gegen Wasser beständig sind, so lassen sich wasserdichte Papiermachégebilde herstellen. Für die Erzeugung von Puppenköpfen, Masken usw.[1]) dienen als Rohstoffe Hobelspäne von weißem Druckpapier, Zeitungen, geleimter oder halbgeleimter Pappe. Diese Materialien werden zweckmäßig in einem emaillierten Kessel unter Zusatz der nötigen Wassermenge tüchtig gekocht und während des Kochens gut durchgearbeitet, damit sich der Leim des Papiers auflöst und ein möglichst gleichmäßiger feiner Brei entsteht. Von diesem nimmt man kleinere oder größere Mengen heraus, bringt sie auf ein Sieb, läßt gut abtropfen, formt Kugeln und verfeinert nun auf einer Reibmaschine usw. noch weiter. Zu 2 kg fein gemahlenen Papierbreimasse gibt man 3 kg fein gemahlene Schlemmkreide und versetzt die Masse mit Leimwasser, das aus 0,5 kg gutem Knochenleim und 2 Liter Wasser bereitet worden ist. Das Abtropf- und Preßwasser der Papiermasse wird mit 250 g Stärkemehl stark gekocht und mit 66 g Tabakbeize und Wermut oder einer Abkochung von Knoblauch oder Koloquintensamen vermischt. Mit dieser Flüssigkeit wird diese Masse bis zur Konsistenz eines steifen Teiges durchgeknetet, wodurch sie später eine große Festigkeit und gewisse Elastizität erhält, sowie vor den Angriffen der Insekten bewahrt bleibt. Der Teig wird sodann mit einem Rollholz in Kuchenform gebracht, in entsprechend große Stücke zerschnitten und nun in die Form eingedrückt, wobei zu achten ist, daß die Masse namentlich in den tiefen Teilen der Form nicht durchreißt. Das ausgepreßte Wasser wird mit einem Schwamme beseitigt und der Abdruck aus der Form auf Drahtnetzen getrocknet. — Aus einem billigen zellulosehaltigen Rohstoffe, der ein Abfallprodukt der Stärkefabrikation bildet, der Pülpe, kann nach dem D.R.P. Nr. 33 625 von L. Günther eine zur Herstellung von Spielwaren, Ornamenten, Rahmen usw. gut verwendbare Kunstmasse, Zellulin genannt, in folgender Weise gewonnen werden: Die in den Filtergruben und Absatzbassins aus dem sogenannten Fruchtwasser durch Ablagerung erhaltene Pülpe wird mit Chlorkalk von 100° im Verhältnis von 100 : 1 gemischt und bleibt dann zur Aufschließung in gemauerten Gruben sich längere Zeit selbst überlassen. Nach etwa zwei Monaten werden diese Rückstände aus der Grube herausgestochen und mit dem letzten Stärkeschlamme aus den Absatzbassins zusammen in einer Mühle feingemahlen. Die gemahlene Masse wird mit Wasser verdünnt, auf ein Sieb gebracht und die durchfließende Milch über ein Gerinne gepumpt. Der von dem Gerinne ablaufende Teil der Milch wird in einen Quirlbottich geleitet und darin mit Schwefelsäure von ca. 66° Bé. in der Menge versetzt, daß zu einem ca. 4 cbm fassenden Bottich 2 kg der Säure kommen. Nach einstündigem Rühren wird der Brei in eine Absatzgrube geleitet, worin er, durch Absaugen vom Wasser befreit, etwa 2—3 Wochen verbleibt, bis er sich wie nasser Ton behandeln läßt. Darauf wird er herausgestochen, in kleine Stücke zerbrochen und stark ausgedörrt. Die Zellulinstücke werden sodann auf einer Mühle fein gemahlen und sorgfältig gesiebt. Das Zellulinpulver wird nun entweder durch Dämpfe oder Aufstellen in feuchten Räumen schwach angefeuchtet, sodann stark hydraulisch gepreßt, wobei zugleich die Matrizen nach und nach auf 140—180° C erhitzt werden. Es können auch aus der Masse Platten gepreßt werden, aus denen Figuren geschnitten werden. Das gepreßte Zellulin läßt sich nach dem Erkalten ganz wie Holz oder Elfenbein bearbeiten, auch beliebig bemalen, färben, lackieren und bleichen. — Ebenfalls Kartoffelfasern (Pülpe) benutzt auch P. Fließbach nach dem D.R.P. Nr. 24 629 und Nr. 36 569 zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, Spielwaren, Knöpfen usw. Die in den Bottichen gesammelte Pülpe wird bei Anwendung von Rührvorrichtungen auf 76—78° C erhitzt und die dickflüssige Masse in Formen einem hohen Drucke ausgesetzt. Durch Zusatz von Alaun und Kalkhydrat zu der reinen oder vermischten Pülpe und Erhitzung der heizbaren, rotierenden Walzen auf 132—150° C und darüber soll ein Anhaften der Pülpe oder Pülpemischung auf den heißen Flächen der Walzen verhütet werden. — Nach M. Kiesewetter, D.R.P. Nr. 123 648, soll eine Masse zur Herstellung von Puppenköpfen dadurch erhalten werden, daß ein wässeriger Brei von ungeleimtem Papier mit einem Gemisch von 30 Gewichtsteilen Mehl, 40 g Kartoffelbrei, 100 g feinem Sand, 10 g Kristallsoda, 15 g Aetznatron und 12 g Sikkativ innig verrührt in Gipsformen gegossen wird. Die erhaltenen Gußstücke werden noch in Firnis getaucht und getrocknet.

Durch Verkleben mittels Harzen werden gleichfalls Massen gewonnen, die gut form- und bearbeitbar sind. So bedient sich z. B. W. Grüne nach dem D.R.P. Nr. 38 936 einer warmen Schellacklösung, mit der Zellulose oder Holzschliff in Wasser und Ammoniak durchtränkt werden, worauf ein Trocknen stattfindet. Hierauf wird die Masse eine Zeit lang dem Einflusse von heißem gespanntem Wasserdampfe, dem Ammoniakgas beigemischt ist, ausgesetzt. Der heiße ammoniakalische Wasserdampf bringt das an der Zellulose befindliche Harz in Lösung, lockert die Zellulose auf und bewirkt ein inniges Verbinden und Durchdringen der beiden Stoffe. Das erhaltene Produkt wird nach dem Trocknen zerkleinert und durch Druck zwischen erwärmten Walzen oder Formen in beliebige Gestalt gebracht. — Die Masse von A. Vängel[2]) für Puppenköpfe wird wie folgt bereitet. Fein gemahlene Zellulose oder Holzstoff wird in kaltem Wasser zu einem dicken Brei angerührt und hierauf ein mit Natronlauge verkochter dickflüssiger Terpentin als Seife zugesetzt. Das Verhältnis von Zellulose (trocken gedacht) zur Seife ist 1 : 0,5. Nachdem die beiden Bestandteile innig gemengt sind, setzt man eine Lösung von Aluminiumsulfat so lange hinzu, bis die dicke Flüssigkeit neutral ist, wodurch das Harz aus der Seife ausgeschie-

[1]) J. Höfer: Die Fabrikation künstlicher plastischer Massen, 3. Aufl. Wien u. Leipzig 1908, 83.

[2]) Höfer l. c., 85.



den und auf den Holzstoff niedergeschlagen wird. Durch Hinzufügung von etwas Kaolin oder Kreide wird die Masse etwas steifer und fester. Zur Verwendung der Masse für hohle Gegenstände, wie z. B. Puppenköpfen oder Kugeln, wird das nötige Quantum der Masse in einen entsprechend hohen Rahmen von der gewünschten Form, die unten mit einem Drahtgewebe versehen ist, eingegossen, hierauf ein genau in diesen Rahmen passender Deckel mit Löchern und ebenfalls mit einem Drahtgewebe untergelegt, und nunmehr die Masse mittels einer Presse durch ziemlich starken Druck derart ausgepreßt, bis jene den für den Gegenstand zweckmäßig erwünschten Grad von Konsistenz erlangt hat. Die so zubereiteten Flächen werden in starke Leinwand geschlagen und in die bestimmte mit Löchern versehene Metallstanze gelegt, um das Wasser ablaufen zu lassen. Hierauf wird ein der Höhlung dieser Stanze entsprechender Kautschuk- oder anderer elastischer Gegenstempel eingelegt, der den Zweck hat, einen gleichmäßigen Druck auf den zu pressenden Gegenstand auszuüben. Nach starkem Pressen, wobei fast das ganze Wasser austritt, wird das Fabrikat getrocknet, in der eigentlichen Formstanze heiß gepreßt, jedoch vor dem Einlegen mit Talkum bestreut, um das Ankleben zu verhüten. Die gepreßten Gegenstände, insbesondere Puppen oder Teile derselben, werden mit einer Oelfarbe bestrichen, getrocknet, mit Zaponlack, dem die gewünschte Farbe zugesetzt ist, mehrmals angestrichen, nach dem Trocknen wieder in die auf ca. 70° C erwärmte Stanze gebracht und nachgepreßt. Hierauf erhalten die Gegenstände noch einen Ueberzug von Kollodium elasticum, einem Kollodium, welches einen Zusatz von Rizinusöl enthält, wodurch die Gegenstände gegen Wasser, Säuren, Fett und Wärme widerstandsfähig gemacht werden. — Das D.R.P. Nr. 308643 von E. und Fz. Martin beschreibt die Herstellung einer horn- oder steinnußähnlichen Masse, indem eine Mischung von Papierbrei, Ledermehl, Kreide und Leim mit gekochten Kartoffeln vermischt und in der für Papiermaché üblichen Weise weiter verarbeitet wird. — Zu erwähnen wäre noch in dieser Gruppe die feuersichere Masse von A. Arnhardt, die früher durch das D.R.P. Nr. 26862 geschützt war. Hierzu dient Stroh als Rohmaterial, das auf geeigneten Vorrichtungen zu Mehl vermahlen, dann mit Wasser leicht angenetzt, mit Natronwasserglas versetzt und durch eine Maschine ständig geknetet wird, bis die Mischung breiartig geworden ist. Nach zehnstündigem Stehen wird der steifer gewordene Brei in mit Rüböl ausgestrichenen Formen hineingepreßt. Die so gepreßten Stücke werden dann bei 30° C getrocknet. Um großen Arbeitsstücken mehr Festigkeit zu geben, legt man vor der Pressung einzelne Schilfrohre in die noch teigige Masse und preßt sie mit hinein. Nach dem Trocknen kann die Masse durch Ueberziehen mit Schellacklösung wasserdicht gemacht und beliebig bemalt werden. Die erzeugte Masse ist absolut feuersicher, von großer Härte, Dauerhaftigkeit und geringem spezifischem Gewicht.

(Fortsetzung folgt.)

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Zelluloseazetat*)

Von W. Leigh-Barnett, B. Sc., A. J. C.

Eine ganze Anzahl von Substanzen sind als Katalysatoren bei der Azetylierung von Zellulose angewendet worden. Unter ihnen sind die geeignetsten diejenigen, die wasserentziehend wirken, wie die Schwefelsäure, die Phosphorsäure, das Zinkchlorid, die Chloride oder Oxychloride des Schwefels und Phosphors, das Dimetylsulfat, die Chloressigsäuren usw. Chlor wirkt nur unter besonderen Bedingungen und auch dann nur in geringem Maße. Bei Verwendung des Chlors in Gestalt der Chloressigsäuren sind im Verhältnis zum Gewicht der zu verarbeitenden Zellulose große Mengen des Katalysators erforderlich. Einige der Katalysatoren haben den Nachteil, daß sie gefärbte oder trübe Lösungen infolge Zersetzung des Zelluloseesters ergeben. Die vielfach verwendete Schwefelsäure neigt dazu, dunkel gefärbte Lösungen zu geben und das Produkt zu hydrolysieren. Ferner sind die Films im allgemeinen zerbrechlich, da die Schwefelsäure nicht vollständig entfernt werden kann. Es ist erforderlich, daß die Säure neutralisierende Stoffe oder andere Kondensationsmittel die syrupösen Zelluloseazetatlösungen in gutem Zustande halten und verhüten, daß sie zerbrechliche Produkte ergeben.

Mit Sulfurylchlorid wird bei der Azetylierung der Zellulose ein gutes Resultat erzielt und die erhaltenen Lösungen werden durch Sulfurylchlorid nicht zersetzt (Brit. Patent Nr. 24382/1910, Chem. Fabrik von Heyden).

Für die Erforschung der Zelluloseester war es erforderlich, solche Zelluloseazetate zu verwenden, die auf einem Wege hergestellt sind, der eine möglichst geringe Aenderung des Muttersubstanzkomplexes zur Folge hat. Ein solcher Weg besteht in der Azetylierung der Zellulose mittels eines Gemisches von Eisessig und Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines aus einem Gemisch von Schwefeldioxyd und Chlor bestehenden Katalysators. Man erhält dann eine völlig klare und farblose Lösung oder sogar gallertartige Produkte. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen werden sehr viel verschiedene reine Ester erhalten, die wertvolle Eigenschaften in Bezug auf Festigkeit, Filmbiegsamkeit, Transparenz und Löslichkeit aufweisen. Die Azetylierung geht bei jeder Temperatur vor sich; man hat nur darauf zu achten, daß sich nicht gefärbte Lösungen bilden. Mit Hilfe des Katalysators Chlor-Schwefeldioxyd können auch andere Ester, wie das Butyrat, Benzoat der Zellulose hergestellt werden. Die Zellulose wirkt zunächst als Kondensationsmittel, indem sie sehr geringe Mengen an Sulfurylchlorid bildet. Diese Spuren des Sulfurylchlorids, das sich im status nascendi befindet, befördern die Azetylierung sehr wirksam.

Es wurden Versuche über die besten Azetylierungs-Bedingungen für die verschiedenen Zellulosearten angestellt. So wurden gebleichtes schwedisches Filtrierpapier, graues amerikanisches Baumwollgarn und Baumwollwolle unter Zuhilfenahme des Katalysators mit Aenderungen in Bezug auf relative Mengen und Temperatur-Bedingungen behandelt. Am besten erfolgt die Isolierung des Zelluloseesters aus den essigsauren Lösungen bei Zugabe von Chloroform oder Azeton zu der (Reaktions-) Lösung mit nachfolgendem Wasserzusatz.

Sobald das flüssige Lösungsmittel abdestilliert ist, fällt das Zelluloseazetat allmählich aus, und zwar entsprechend dem Aufsteigen von Chloroformtröpfchen in dem Wasser. Der Ester wird als feines weißes Pulver erhalten, ausgewaschen und bei 100° C getrocknet. Auch mehrtägiges Trocknen bei dieser Temperatur hat eine Zersetzung und Dunkelung des Produkts nicht zur Folge. Ebenso leidet die Filmfestigkeit usw. durch längeres Erhitzen nicht.

Bei 65° und nur einer Spur von Schwefeldioxyd bildet sich hauptsächlich ein Zellulosediazetat. Nähert

*) Journal of the Society of Chemical Industry Bd. 40, Nr. 2.

sich das Schwefeldioxyd an Menge dem Chlor, so daß sich das Sulfurylchlorid bilden kann, so entsteht in erster Linie Zellulosetriazetat, besonders bei Temperaturen über 65° C.

Wie eingehend beschriebene Versuche erkennen lassen, verläuft die Azetylierung dann am günstigsten, wenn das Chlor und das Schwefeldioxyd annähernd im Verhältnis ihrer Molekulargewichte zur Anwendung kommen. Die anzuwendende Temperatur ist 60° C. Annähernd gleich sind die Resultate bei der Azetyrung von schwedischem Filtrierpapier, Baumwollwolle und grauem amerikanischen Baumwollgarn. Azetylierte Filterpapierzellulose ist ein kräftigeres Produkt, die Baumwolle dagegen gibt eine Lösung von schönerer Färbung und höherer Viskosität. Nach 24stündigem Stehen scheiden sich 10,6% Zelluloseazetat aus der essigsauren Lösung im Falle der Verwendung von Baumwolle und 3,9% im Falle der Verwendung von Filtrierpapier als unlöslich ab. Diese Resultate zeigen, daß die Anwesenheit einer größeren Menge von Zellulosehydrat den Gehalt an Triazetat vermindert.

Bei Azetylierung von gebleichten amerikanischen Baumwollgarnen in Gegenwart einer erheblichen Menge von Wasser ergab sich eine Ausbeute von 18% eines in Chloroform unlöslichen Esters.

Für die Analyse des azetonlöslichen Zelluloseazetats wird folgendes Verfahren empfohlen: Das gewogene Azetat wird in Azeton gelöst und der Ester mittels einer ihrem Gehalt nach bekannten Aetznatronlösung bei 24stündigem Stehenlassen in der Kälte hydrolysiert. Dann wird mit Wasser verdünnt und das überschüssige Alkali mit einer (Standard-) Säure und Phenolphtalein filtriert.

Ferner wird zu einer ähnlichen Azetonmenge eine bekannte Menge an Zellulose (Schwedisches Filtrierpapier) gesetzt und ein ähnliches Volumen Azeton genommen. Für diese beiden Berechnungen wird für den Säuregehalt des Azetons und ferner für eine Zersetzung der Zellulose eine Korrektur erforderlich. **K.**

Referate.

Sydney D. Wells & Vance Edwards, Die Verwendung von Holzzellstoff zur Gewinnung von Nitrozellulose. („Der Papierfabrikant", 1921. Heft Nr. 3, Zellulosechemie, S. 8) nach „Paper" vom 12. II. 19).

Besonders in Deutschland war kurz nach Einführung der Blockade der Vorrat an Baumwolle schnell erschöpft und an deren Stelle mußte als Ersatz Zellstoff treten; dieser entsprach auch zweifellos den an ihn gestellten Anforderungen. Als die Vereinigten Staaten sich gleichfalls zu den kriegführenden Mächten gesellten, wurde die Möglichkeit wahrscheinlich, daß die Baumwollernte den Anforderungen nicht genügen könne, zumal der Preis für Baumwoll-Linters sehr rasch stieg. — Zu dieser Zeit wurde die Aufmerksamkeit des Forest Products Laboratory auf dies Problem gelenkt. Eine selbständige Untersuchung ist während eines größeren Teiles des Jahres 1918 durchgeführt worden. Ueber die wichtigeren Ergebnisse wird in der vorliegenden Arbeit Bericht erstattet. — Für die Nitrierung wird gebleichte Baumwolle verwandt, die durch Reinigung von ungesponnener Rohbaumwolle oder geeigneter kurzfaseriger Handelsware und durch vollkommenes Auswaschen der Reinigungsmittel und der Salze erhalten wird. Sie soll nicht mehr als 0,4 Proz. Aetherextrakt, nicht mehr als 0,8 Proz. Asche und nur Spuren von Kalk, Chloriden und Sulfaten, ferner nicht mehr als 7 Proz. in Kalilauge lösliche Bestandteile enthalten. Sie soll gut absorbieren, gleichmäßig zusammengesetzt und sauber und frei von solchen Teilen sein, die einer gleichmäßigen Nitrierung schädlich sind; sie soll so wenig wie möglich verfilzte Fasern und Staub, in der Technik als „Fly" bekannt, enthalten; sie soll frei sein von Knoten, Abgang, Hülsen oder anderen fremden Stoffen. Der Wassergehalt darf 7 Proz. nicht überschreiten. Von diesen Eigenschaften gibt die Löslichkeit in einer Normal-Kalilauge am besten Aufschluß über die chemische Natur des Materials, denn sie läßt nicht nur den Betrag an Oxyzellulose, die durch Ueberbleichen entstanden ist, sondern auch weniger stabile Formen der Zellulose und Zellulose-Derivate erkennen, die in dem in Frage kommenden Material enthalten sind. — Beim Beginn der Untersuchungen beschränkte sich das Problem darauf, einen Zellstoff mit der verlangten chemischen Zusammensetzung herzustellen, der möglichst gut absorbierte. Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Holzarten beeinflußt natürlich die Zusammensetzung des aus ihnen hergestellten Zellstoffes in ganz beträchtlichem Maße. Durch die Untersuchungen Schorgers („Journ. of and Eng. Chem.", Vol. 9, Nr. 6, S. 556, Juni 1917) wurde gefunden, daß die verschiedenen Arten der gewöhnlichen Hölzer durch Chlorierung annähernd die gleiche Zellulosemenge liefern. Der Pentosangehalt der Laubhölzer schwankt indessen zwischen 24 und 30 Proz., während er bei den Nadelhölzern nur 5 bis 10 Proz. beträgt. Die Zellulose-Rückstände enthalten annähernd den gleichen Prozentsatz an Pentosan, wie die Hölzer, aus denen sie stammen. Aus all diesen Gründen war es klar, daß man eher aus Koniferen als aus Laubhölzern einen Zellstoff würde gewinnen können, dessen Eigenschaften sich am meisten denen der Baumwolle näherten. Die viel größere Ausbeute an Zucker bei der Hydrolyse von Nadelhölzern spricht ebenfalls für die Bevorzugung der Nadelhölzern für Nitrierungszwecke. Weiter sind die Fasern aus Laubhölzern so außerordentlich kurz, daß die mechanischen Verluste bei der Verarbeitung sehr groß sein würden. Man entschied sich deshalb dahin, die Untersuchungen auf die Nadelhölzer zu beschränken. — Die Eignung des Natronzellstoffs für Nitrierzwecke wurde zuerst studiert, weil dieser dank der angewandten Kochmethode weniger Oxyzellulose und andere in Natronlauge lösliche Derivate enthält als Sulfitzellstoff. Auch konnte ein widerstandsfähiger, der Baumwolle ähnlicher Zellstoff erwartet werden. —

In Verbindung mit der Verwendung von gebleichtem Zellstoff zur Nitrierung wurde im Laboratorium 1913/14 eine Untersuchung unternommen, um die Beeinflussung der Adsorption durch eine Nachkochung des Natronzellstoffs zu studieren. Es war gefunden worden, daß gebleichter Natronzellstoff, der wiederholt mit Natronlauge gekocht worden war, unter den bei den Versuchen innegehaltenen Bedingungen 17—34 Proz. seines Gewichtes verliert. —

Es wurde beschlossen, die Arbeiten mit Natronzellstoff einzustellen, bis durch fabrikmäßig angestellte Nitrierungsversuche mit ungebleichtem Natronzellstoff festgestellt war, ob es wirklich notwendig ist, gebleichtes Material zu verwenden. Aus diesen Gründen wurden die Versuche mit Sulfitzellstoff aufgenommen.

In gleicher Weise wie beim Natronzellstoff wurde auch das Verhalten des Sulfitzellstoffs beim Bleichprozeß untersucht. — Neuere Forschungen haben übrigens gezeigt, daß die Färbung des Zellstoffs keine so große Rolle spielt und daß es daher auch nicht notwendig ist, das Material nach der alkalischen Behandlung zu bleichen. Unter solchen Umständen ergibt die mildere Kochung kleinere Verluste und einen Zellstoff mit etwas höherem Gehalt von Kalilöslichem, der aber die Grenzen nicht überschreitet. — Die Kosten des Rohmaterials bilden einen außerordentlich wichtigen Faktor bei der Entscheidung der Frage, ob Baumwolle oder Zellstoff verwendet werden soll. Der beim Sulfitzellstoff durch Nachkochung entstandene Verlust erhöht mit etwa 25 Proz. die Kosten des Verfahrens. Zu dem Zweck, den Verlust herabzusetzen, wurde ein Halbzellstoff aus der „weißen Fichte" hergestellt, wobei man erwarten konnte, daß auch durch eine (schwache) Nachkochung die Ausbeute entsprechend vergrößert blieb. Dieser Zellstoff nnterschied sich nicht sehr erheblich von einem gut gekochten Stoff, abgesehen von der endgültigen Ausbeute, nach der alkalischen Nachkochung Wenn man die Ausb ute eines gut gekochten Fichtenholz-Zellstoffes mit 47 Proz. und den Verlust bei der alkalischen Nachbehandlung mit 25 Proz annimmt, so beträgt die endgültige Ausbeute etwa 35 Proz. Im Falle des nicht fertig gekochten Zellstoffes betrug die ursprüngliche Ausbeute 50,2 Proz., der Verlust war 22 Proz., woraus sich eine endgültige Ausbeute von 39 Proz oder ein Zuwachs von 11 Proz. ergibt. Dieser Unterschied kann durch weitere Versuche wahrscheinlich noch vergrößert werden. —

Als Ergebnis der Untersuchungen kann betrachtet werden, daß sowohl aus Natron- als auch aus Sulfitzellstoff Material gewonnen werden konnte, das die Anforderungen, die für Baumolle gestellt werden, erfüllte. — 50 Pfund-Proben wurden zusammen mit einem Sulfatzellstoff an das Picating-Arsenal gesandt, wo die Nitrierungsversuche mit Zellstoff durch das Ordnance Department ausgeführt werden. In der Nitrierungsanlage des Werkes wurden nun Durchschnittsmuster mit Säuregemischen behandelt, die nach den Erfahrungen der Arsenalbeamten mit Erfolg schon bei Zellstoff Anwendung gefunden hatten. Das Produkt durchlief sämtliche Stufen des in der Anlage gebräuchlichen Verfahrens und wurde schließlich in Pulver verschiedenen Kalibers verwandelt. — Entgegen den Erwartungen lieferten die Natron- und die nachbehandelten Sulfitzellstoffe Nitrierungsprodukte mit hoher Löslichkeit in Aether-Alkohol und hohem Stickstoffgehalt. Die Löslichkeit des Sulfitzellstoffes war nicht so gut, aber dieser Mangel kann wahrscheinlich durch einige Versuche beseitigt werden. Da die Natron- und Sulfitzellstoffe jedoch beim Entwässern die Oeffnungen der Entwässerungsmaschine („winger") bezw. der Zentrifuge leicht verstopfen, wurde weiterhin mit Sulfitzellstoff gearbeitet. — In den Reaktionsgefäßen („boiling tubs") verringert sich das Gewicht der Nitrozellulosemenge wegen des größeren Volumens, das Zellstoff gegenüber einem gleichen Gewicht Baumwolle einnimmt, um 40 Proz. Die Zerkleinerung im Holländer erforderte dagegen nur die Hälfte der Zeit im Vergleich zur Baumwolle bei entsprechender Verringerung der erforderlichen Kraft und entsprechender Vermehrung der Leistung. — Ebenso konnte



das Auswaschen der Säure (durch Kochen und Waschen mit Wasser) dank der größeren Angreifbarkeit, welche das Innere der Faserkanäle des Zellstoffes im Vergleich zu den sehr feinen Kanälen der Baumwollfaser aufweist, in der Hälfte der Zeit durchgeführt werden. Dagegen muß das aus Holzzellstoff gewonnene Produkt in den Entwässerungsmaschinen oder Zentrifugen wegen des verhältnismäßig größeren Umfangs der Faserkanäle länger bearbeitet werden, wenn man den gleichen Feuchtigkeitsgrad erhalten will. Auch in den Entwässerungspressen war die Anwendung größeren Druckes und längere Zeit notwendig. In den Granulierungspressen aber war, abgesehen von der abweichenden Viskosität, kein Unterschied bemerkbar. — Unter günstigen Verhältnissen betrug die Ausbeute an Nitrozellulose aus Holzzellstoff 150 Proz., während Baumwolle 160 bis 165 Proz. liefert. Beim Mischen erwies sich Nitrozellulose aus Zellstoff weniger viskos; eine Ersparnis von 10 Proz. Lösungsmittel war möglich. — Die Pulverkörner, die aus Natron- und Sulfatzellstoff erhalten wurden, waren dunkelbraun, obgleich das Produkt nach dem Auskochen und Auswaschen sogar wesentlich heller als der ursprüngliche Zellstoff gefärbt war. Die Nitrozellulose aus ungebleichtem Sulfitzellstoff war ebenso hell gefärbt wie die aus Baumwolle; die von der Nitrierung herstammende gelbe Färbung war beim Auskochen und Auswaschen verschwunden. — Die Produkte aus allen drei Arten Zellstoff wurden im Laboratorium auf Stabilität und Reinheit untersucht; außerdem wurde geprüft, ob sie vollständig genug ausgewaschen waren. Da das Material für ballistische Versuche nicht ausreichte, wurden Versuche in dieser Hinsicht nicht unternommen. Aber die Erfahrungen der Arsenal-Sachverständigen lassen beim Vergleich der Laboratoriumsversuche mit den Ueberwachungsversuchen, die mit dem Pulver angestellt wurden, den Schluß gerechtfertigt erscheinen, daß beim Gebrauch der Zellstoffpulver keine Störungen zu befürchten waren. Eine wichtige Angabe darüber enthält das Amendement vom 20. X. 1918 über die Ansprüche, die vom Ordnance Department an das für die Herstellung von Nitrozellulose zu verwendende Material gestellt werden, insofern als es „die Verwendung von Zellstoff gestattet, der auf irgend eine Weise aus Nadelhölzern hergestellt worden ist", vorausgesetzt, daß es den übrigen Ansprüchen genügt. — Die Betriebsuntersuchungen, über die in dieser Arbeit berichtet wurde, scheinen die Anwendbarkeit des in besonderer Weise bereiteten Zellstoffs für die Herstellung von Nitrozellulose zu erweisen. In gewisser Hinsicht kann Holzzellstoff nicht so einfach verarbeitet werden wie Baumwolle, wohingegen bei einigen Operationen andererseits geringere Schwierigkeiten auftreten. Während die Anlagen, die auf die Bearbeitung von Baumwolle eingestellt sind, bei der Umstellung auf Zellstoff in einigen Stationen überlastet würden und während andere für das neue Verfahren nicht aufnahmefähig sind, würde eine Erweiterung der überlasteten Betriebe ohne Zweifel in allen Teilen des Betriebes eine vergrößerte Produktion hervorrufen. Welche Verminderung der Kosten durch diese vergrößerte Produktion bei größerer Vereinheitlichung und bei niedrigeren Kosten des Rohmaterials eintreten würde, kann nur dann festgestellt werden, wenn die Betriebsversuche in der Art ausgedehnt werden, daß das Produkt in allen Stufen der Fabrikation und des Verbrauchs genau verfolgt und beobachtet wird. Obgleich dies noch nicht durchgeführt worden ist, scheinen die bisher erhaltenen Ergebnisse anzudeuten, daß eine neue Rohstoffquelle zur Herstellung von Zelluloseabkömmlingen vorliegt, die einer bedeutenden Entwicklung fähig ist.

Dr. E. Witte, Die Kampfersynthese nach der Patentliteratur. (Chem. Ztg. 1931, S. 118—121.) Der einzige bisher bekannte Weg, um synthetischen Kampfer zu gewinnen, geht vom Pinen, dem Hauptbestandteil des amerikanischen Terpentinöles, aus und führt über Pinenchlorhydrat, Kampfer, Isobornylester, Isoborneol zum Kampfer. Zusammenfassung der Patente haben Schmidt (Chem. Ind. 1906, 241), Hempel (Chem. Ztg. 1907, 6) und Utz (Kunststoffe 1919, 241) gegeben. Autor behandelt nun nacheinander das Pinenchlorhydrat, dessen Ueberführung in Kampfer, dann die Herstellung von Isobornylester aus Pinen, Pinenchlorhydrat, Kampfer; weiterhin die Gewinnung von Borneol aus Pinenchlorhydrat und Isoborneol. Es folgt dann die Gewinnung von Kampfer aus Camphen, Isobornylestern, aus Borneol oder Isoborneol. — Die in- und ausländische Patentliteratur wird eingehend berücksichtigt. —s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 330714 vom 12. April 1919, Kl. 8a. Dr. Wilhelm Lohmann in Bielefeld. Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren und Ueberziehen von Stoffbahnen mit einer in flüchtigen Lösungsmitteln löslichen Masse unter Wiedergewinnung des Lösungsmittels. Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung findet das Bestreichen des Gewebes mit der Imprägnierlösung sowie das Trocknen der imprägnierten Stoffbahn und das Verdampfen des Lösungsmittels in einem allseitig geschlossenen und so geheizten Raum statt, daß die Verdampfung in den überhitzten Dämpfen des Lösungsmittels erfolgt und die Dämpfe zum Kondensieren durch eigenen Ueberdruck in den unterhalb des Heizraumes liegenden gekühlten Raum gedrückt werden. Der untere Teil des Gehäuses enthält das Tränkbad, die Streichvorrichtung und die Kühlrohre, während der obere aus einem geheizten kanalartigen Trockenraum von geringem Volumen mit Heizwänden besteht, durch welchen die getränkten oder bestrichenen Gewebe hindurchgeführt werden. Dieser wird auf eine Temperatur geheizt, welche höher ist als der Siedepunkt des Lösungsmittels. Sobald das unten im Kühlraum bestrichene Gewebe in den geheizten kanalartigen Trockenraum kommt, verdampft das Lösungsmittel. Die Dämpfe verdrängen sehr bald die Luft und erfüllen vollständig den Trockenraum, indem sie überhitzt werden. Von nun ab findet von dem weiter eintretenden Gewebe das Verdampfen in den überhitzten Dämpfen des Lösungsmittels statt. Die Dämpfe werden durch den eigenen Ueberdruck in den unteren, gekühlten Teil des Gehäuses gedrückt. Hier werden sie leicht und vollständig kondensiert, weil sie nicht durch Luft verdünnt sind. Man kann mit Hilfe dieser Vorrichtung sogar leichtflüchtige Lösungsmittel, wie z. B. Azetol, ohne Schwierigkeiten wieder gewinnen. Auf der anliegenden Zeichnung ist eine beispielweise Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens schematisch dargestellt Die Vorrichtung besteht aus einem allseitig geschlossenen Behälter, der in seinem unteren Teile a das Bad und die Kühlvorrichtung i in seinem oberen Teile b den Trockenraum und die Heizeinrichtung k enthält. Die Arbeitsweise ist folgende: Das zu behandelnde Gewebe wird nach Oeffnung des Verschlußschiebers c in bekannter Weise an einem mit der Walze d verbundenen Vortuch befestigt, z. B. durch Annähen, und auf der Welle d aufgerollt. Das Ende des Gewebes wird mit dem auf der Walze e befestigten Vortuch verbunden, nachdem dieses Vortuch über die Haspel f, die Haspel g, die Haspel h zur Walze d hingeleitet worden ist. Der Verschlußschieber c wird nunmehr geschlossen und die Walzen in Bewegung gesetzt. Das Gewebe rollt von der Walze d ab, durchstreift zuerst das Bad, dann den Trockenraum und wird auf der Walze e aufgewickelt. Die Streichmesser l sorgen für gleichmäßige Verteilung der Lacklösung auf dem Gewebe. Das Gewebe kann, nachdem es auf der Walze e aufgerollt ist, wieder zurück auf die Walze d gebracht werden und auf diese Weise einen zweiten und durch Wiederholung einen mehrfachen Ueberzug erhalten. Die Geschwindigkeit des Antriebs wird so bemessen, daß die Lösungsmittel auf dem Wege von der einen Walze zur anderen Walze verdunsten. Infolge der restlosen Gewinnung des Lösungsmittels ist es möglich, sehr verdünnte Lacklösungen zu verwenden und trotzdem durch mehrmaliges Streichen eine beliebig starke Lackschicht zu erzielen. Eine so erzeugte Lackschicht hat überdies noch den Vorzug größerer Geschmeidigkeit und Gleichmäßigkeit. Die Gewebe kommen, nachdem sie einmal in die Vorrichtung gebracht worden sind, mit der Außenluft erst dann wieder in Berührung, wenn sie mit der fertigen Lackschicht versehen sind. Statt das Gewebe vollständig mit der Masse zu imprägnieren, wie es die Zeichnung veranschaulicht, kann es auch mittels einer geeigneten Streichvorrichtung einseitig mit der Masse bestrichen werden. Mit der Vorrichtung läßt sich auch jeder andere Stoff z. B. aus Papier u. dgl. imprägnieren. Hgl.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 331870 vom 9. März 1920. Oskar Nagel in Pinneberg. Verfahren zum Löslichmachen von in den festen Aggregatzustand überführten Glyzeriden aliphatischer Säuren. Die Glyzeride werden während oder nach der Ueberführung in den festen Aggregatzustanden Kolloiden oder solchen Stoffen hinzugefügt, welche selbst in den betreffenden Lösungsmitteln lösbar sind. Beispiel: Zur Ausführung des Verfahrens werden z. B. 230 Teile polymerisierten Leinöls mit 20 Teilen trockenen Rohkaseins innig gemischt. Das Gemisch ergibt mit 100 Teilen Naphtha (sog. Verdünnungsflüssigkeit) und 100 Teilen Wasser eine Emulsion, die mit Wasser und Naphtha verdünnt werden kann. K.

Brit. Patent Nr. 151661. I. de Vecchis, Rom. Behandlung von Holz Man behandelt das Holz mit einer Lösung der Doppelsulfate oder Chloride von Kupfer, Zink und Magnesium mit Ammonium, die zusammen und vorzugsweise in Gegenwart freien Alkalis angewendet werden, um das Holz widerstandsfähig gegen Parasiten und haltbarer zu machen. Man bringt das Holz in einen geschlossenen Behälter, in welchem ein Vakuum erzeugt ist, und erhitzt dann, um die Entfernung des Saftes zu erleichtern. Man läßt dann die Behandlungslösung in den Behälter einsaugen und pumpt dann bis zu einem Druck von 8—14 Atmosphären. Nach Verlauf der nötigen Zeit wird das Holz aus dem Behälter entfernt oder es wird wieder heiß oder kalt im Vakuum behandelt, ehe man es an der Luft trocknen läßt. S.

Brit. Patent Nr. 152384. A. W. Weller und W. T. Robinson. Phenolaldehydkondensationsprodukte. Die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd oder seinen Aequivalenten wird in Gegenwart sehr geringer Mengen Nitrozellulose oder Zelluloseazetat ausgeführt, es werden höchstens 0,8 Proz. des Phenols an Zelluloseester verbraucht. Durch Nitrozellulose wird das Produkt geruchlos, während Zelluloseazetat weicher macht. Es wird z. B. Kresylsäure, Formaldehyd, Aetznatron und 0,00025 Proz. Zelluloseazetat verwendet, das erhaltene Produkt wird eingekocht, bei gewöhnlichem Druck gebacken und dann im Autoklaven weiterbehandelt. S.

Brit. Patent Nr. 152427. R. E. Slade, London. Färben von Holz. Um Holz schwarz oder grau mittels Eisen- und Tanninlösung zu färben, wird es zwischen den aufeinander folgenden Tränkungen getrocknet und schließlich mit Ammoniak oder einem anderen Alkali behandelt. Zur Veränderung des Farbtons kann Blauholzextrakt an Stelle von oder neben dem Tannin verwendet werden. Getränkt wird unter Zuhilfenahme von Vakuum und Druck, es kann in der Kälte oder in der Hitze gearbeitet werden. S.

Brit. Patent Nr. 152 495. A. A. L. J. Damiens in Arcueil-Cachan, M. C. J. E. de Loisy, Paris und O. J. G. Piette, Brüssel. **Alkohol, Aether.** Sie werden dadurch gewonnen, daß man Aethylen in Schwefelsäure in Gegenwart eines Katalysators absorbieren läßt und die erhaltene Sulfosäure mit Wasser destilliert. Als Katalysatoren dienen die Sulfate von Eisen, Kobalt, Nickel, Zer, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Kupfer, Blei, Quecksilber, Gold, Vanadin, Titan und Zinn, ferner die Anhydride von Phosphorsäure, phosphoriger Säure, Schwefelsäure und arseniger Säure. Technische Gase, die Aethylen enthalten, wie Leuchtgas oder Koksofengas werden verwendet, nachdem man sie von Ammoniak, Benzol usw. gereinigt hat. Die Absorption findet vorzugsweise bei 100 bis 120° C statt. Man entwässert die äthylenhaltigen Gase zunächst durch Leiten durch Kolonnen, in denen Schwefelsäure umläuft, die den Katalysator enthält und in einer vorhergehenden Kolonne mit Aethylen gesättigt ist. Die Gase gehen dann in andere Kolonnen, wo das Aethylen durch frische, mit dem Katalysator gemischte Schwefelsäure absorbiert wird. Pumpen für den Umlauf der Säure sind vorgesehen, innerhalb der Kolonnen wird die Säure fein versprüht. S.

Franz. Patent Nr. 501 236. A. Piestrak: **Anwendung von Zelluloseazetat.** Um alle möglichen Stoffe wie Eisen, Holz, Zement usw. mit Zelluloseazetat behandeln zu können, wird der zu überziehende Gegenstand zunächst mit Leinen überzogen, welches durch Leim befestigt wird. Der Leim wird hergestellt aus 80 Prozent Handelskasein, 10 Prozent Natriumborat, 0,5 Prozent Resorzin und 9,5 Prozent Kalksalzen. Die Zelluloseazetatlösung besteht aus 8 Prozent Azetat, 50 Prozent Methylazetat, 20 Prozent Azeton, 9,5 Prozent Benzol, 3,5 Prozent Benzylalkohol und 9 Prozent Farbstoff. S.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 302531, vom 9. Februar 1917. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. **Imprägnierungsmittel.** Die durch Kondensation von halogenierten seitenkettenhaltigen Teerkohlenwasserstoffen oder ihren Aequivalenten wie Aralkylhalogeniden, oder den höher halogenierten Derivaten der Benzolhomologen wie Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzylalkohol, Xylylchlorid, p-Xylylendichlorid einerseits, mit Naphthalin und seinen Derivaten wie Methylnaphthalin oder Teerölen oder ihren Einzelnbestandteilen wie Phenanthren, Anthrazen, den Xylolen, Benzol, Toluol, Cymol und Solventnaphtha, deren Derivaten und Substitutionsprodukten andererseits erhältlichen öligen und harzigen Produkte, wie sie z. B. durch Kondensation der Komponenten zweckmäßig bei Gegenwart geringer Mengen katalytisch wirkender Mittel wie Eisen gewonnen werden können, eignen sich infolge ihrer Konsistenz, ihres hohen Flammpunktes, ihrer konservierenden und abdichtenden Eigenschaften, ihrer geringen Wasserlöslichkeit, ihrer guten Haftfestigkeit usw. wegen vorzüglich zur Imprägnierung von porösen Stoffen aller Art, z. B. von Geweben und Gewebefasern, von Papiergarn, von Holz, Leder usw. S.

D. R. P. Nr. 331 285 vom 18. Juli 1918. Dr. Gustav Bonwitt in Charlottenburg. **Verfahren zum Entfernen von Gewebeimprägnierungen.** Die imprägnierten Gewebe werden im Extraktionsapparate mit hochsiedenden Lösungsmitteln (Milchsäureäthylester, Azethylentetrachlorid, Furfurol usw.) behandelt. Letzteren werden zweckmäßig solche Stoffe zugesetzt, die die Viskosität der entstehenden Lösungen verringern, wie z. B. Alkohol. K.

D. R. P. Nr. 331384 vom 18. November 1919. Paul Heyroth in Magdeburg. **Verfahren zur Herstellung eines Grundier- und Anstrichmittels für Malerarbeiten.** Zunächst wird Firnis und Terpentinöl zu einem sogenannten Halböl gemischt, worauf je ein Teil Halböl, Lack, Sikkativ und Terpentinöl gemischt werden und eine klare, dünne Flüssigkeit entsteht, die als schnell trocknende Grundierung auf Holz, Glas o. dgl. aufgetragen wird. K

Oesterr. Patent Nr. 80883. Gebrüder Giulini G. m. b. H. in Mundenheim b. Ludwigshafen a. Rh. **Verfahren zur Herstellung eines Riemenadhäsionsmittels.** Braun- oder Steinkohlenteerasphalt wird bei etwa 70° C mit viskosen Mineral- oder Teerölen behandelt. K.

Oesterr. Patent Nr. 80979. Dr. Leopold Singer in Düsseldorf. **Verfahren zur Herstellung von Firnissen, Lacken u. dgl.** Die durch Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit schwefliger Säure gewonnenen Extrakte werden durch Destillation im hohen Vakuum, am besten mit Wasserdampf, nacheinander gereinigt oder zerlegt und mit Luft, Sauerstoff oder Ozon eventuell in Gegenwart von Trockenstoffen rasch trocknend gemacht. K.

Schweizer. Patent Nr. 84066. Schweizerische Isola-Gesellschaft in Zürich. **Verfahren zur Herstellung eines isolierenden Ueberzugmaterials zum Schutze von Flächen gegen den Einfluß der Atmosphärilien.** Asphalt, Mineralölpech und vegetabilisches Oel werden zusammengekocht. K.

Schweizer. Patent Nr. 85574. Gottlieb Lehnyder in Elgg (Schweiz). **Klebemittel zum Bestreichen von Treibriemen und Riemenscheiben.** Das Klebemittel enthält (je 25 Gewichtsteile) Baumharz, Schusterpech, Karnaubawachs und Rohöl. In fester Form erhält man es, wenn man nur 10 Gewichtsteile Rohöl anwendet. K.

Schweizer. Patent Nr. 85869. Wilhelm Kling in Weil im Dorf (Württemberg). **Verfahren zur Herstellung eines Kaltleims.** Papier wird mit Natronwasserglas behandelt und durch Zerreiben und Kneten der Mischung verarbeitet. Zwecks Vermeidung färbender Wirkungen auf geleimte Gegenstände wird der Masse ein anorganisches Pulver (Kreide, Ton) zugesetzt. Die Masse dient als Kitt, wie auch unter Zusatz von Oelfarben als Ueberzug von Platten oder beliebigen Gegenständen aus Holz, Stein, Eisen, Glas o. dgl. zwecks Herstellung von künstlichen Fournieren, Marmor oder anderen Imitationen. Sie kann als Linoleumersatz, Fußbodenbelag, Verputz, Isolier- oder plastische Masse Verwendung finden. K.

Schweizer. Patent Nr. 86510. (Zusatz zum Patent Nr. 74531.) Heinrich Hirsch Warmud in Zürich. **Flüssiges Dichtungsmittel für Pneumatik- und andere Schläuche.** Dem Dichtungsmitel aus Gummi, Zucker und gemahlenen Reis werden verdickende Zusätze (Sulfitzellulose-Ablauge und ein mineralisches Füllmittel) gegeben. K.

Schweizer. Patent Nr. 86564. Elektro-Osmose, Aktien-Gesellschaft (Graf Schwerin-Gesellschaft) in Berlin. **Verfahren zur Gewinnung von reinem Leim aus leimgebendem Material.** Das zu behandelnde Material wird zwischen Diaphragmen, welche das Glutin nicht durchlassen, der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. K.

Schweizer. Patent Nr. 86853. Stössel & Cie. in Wädenswil (Schweiz). **Bindemittel.** Das Mittel besteht aus 50 Prozent Zelluloid, 30 Prozent Azeton und 20 Prozent Benzin. K.

Franz. Patent Nr. 501700. H. Dreyfus. **Wasserdichtmachen von Geweben.** Zum Wasserdichtmachen von Ballonstoffen und Aeroplangeweben dienen Lösungen aus 100 Teilen Zelluloseazetat, 80—100 Azetylazeton, zusammen mit einem flüchtigen Lösungsmittel wie Azeton oder Alkohol-Benzol in Mischung mit Azetylazeton 885: 1550 Teilen und 16—17 Teilen Benzylalkohol. Für die Herstellung von Films dient eine Lösung aus 100 Teilen Zelluloseazetat, 900 Teilen Azeton oder Methylazetat, 12 Teilen Triphenylphosphat, 12 Teilen Methyl-o-phthalsäureester und 50—100 Teilen Aethylidenazeton. S.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 303224 vom 3. Oktober 1916. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. **Zusatzstoffe zu Gummimischungen für Weichgummi- und Hartgummiwaren.** Man setzt dem Kautschuk die durch Kondensation von Aralkylhalogeniden oder den höher halogenierten Derivaten der Benzolhomologen, wie Benzylchlorid, Xylylchlorid, p-Xylilendichlorid, einerseits mit Naphthalin und seinen Derivaten bezw. Teerölen oder ihren einzelnen Bestandteilen, wie Phenanthrasen, Anthrasen usw. andererseits erhältlichen öligen oder harzigen Produkten zu. Die Kondensationsprodukte besitzen ein vorzügliches Bindevermögen für Mischungen, die sich durch einen großen Gehalt an trockenen Regeneraten und Abfällen oder wenig bindenden synthetischen Kautschuksorten oder von trockenen Zusatzstoffen anderer Art schwer verarbeiten lassen, oder harte oder brüchige Vulkanisate geben. Fr.

D. R. P. Nr. 329171 vom 3. Januar 1917. Akkumulatoren-Fabrik Akt.-Ges. in Berlin. **Verfahren zur Vorbehandlung von solchen im Handel befindlichen künstlichen Kautschuksorten, die sich infolge zu geringer Klebrigkeit und Elastizität auf der Walze nur schwer verarbeiten lassen.** Der Kautschuk wird auf über 100° unter gleichzeitigem Waschen und Kneten erhitzt. Fr.

D. R. P. Nr. 329293 vom 6. Februar 1916. Stanley John Peachey in Heaton Mersey, England. **Verfahren zur Herstellung einer leder- oder zelluloidähnlichen, Säuren und Aetzalkalien widerstehenden, in Benzin unlöslichen Masse aus Kautschuk.** Man chloriert Kautschuk soweit, daß das Reaktionsprodukt im wesentlichen aus Heptachlorkautschuk besteht. Als Lösungsmittel wendet man zweckmäßig Tetrachlorkohlenstoff an. Das erhaltene Produkt kann auf warmen Kalanderwalzen zu Platten ausgewalzt werden oder in warmem Zustande zu Formen gepreßt werden. Fr.

D. R. P. Nr. 329593 vom 1. November 1918. H. Otto Trauns Forschungs-Laboratorium G. m. b. H. in Hamburg. **Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen.** Butadien oder seine Homologen werden bei Temperaturen bis 30°, gegebenenfalls unter Zusatz polymerisationsbeschleunigender Mittel einem Druck von 50 bis 600 Atmosphären unterworfen. Die Polymerisation verläuft in sehr kurzer Zeit und liefert sehr gute Ausbeuten. Fr.

D. R. P. Nr. 329676 vom 4. Mai 1918. Badische Anilin- und Soda-Fabrik. **Verfahren zur Herstellung von kautschukartigen Produkten.** Man polymerisiert Butadien und seine Homologen in Gegenwart der vom Natrium befreiten Natriumkohlensäurekautschukarten. Die Polymerisation wird durch diesen Zusatz erheblich beschleunigt. Fr.

D. R. P. Nr. 330741 vom 27. Februar 1918. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. **Verfahren zur Verhinderung der Oxydation synthetischer kautschukartiger Produkte.** Synthetische kautschukartige Produkte oxydieren sich leicht, dadurch wird die Beschaffenheit der aus ihnen hergestellten Vulkanisate ungünstig beeinflußt. Diese Nachteile werden beseitigt, wenn man die synthetischen kautschukartigen Produkte, am zweckmäßigsten auf der Mischwalze, mit Phenolen oder Naphtholen behandelt. Fr.



D. R. P. Nr. 331031 vom 6. Dezember 1917. Akkumulatoren-Fabrik Akt.-Ges. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Lösungen großer Klebkraft aus solchen im Handel befindlichen künstlichen Kautschuksorten, die in den üblichen Lösungsmitteln schwer oder unvollkommen löslich sind, oder deren Lösungen keine genügende Klebkraft besitzen. Man erhitzt diese Kautschuksorten mindestens bis zu einer den Schmelzpunkt erreichenden Temperatur in Luft bei einem Druck von etwa einer Atmosphäre. Nach dem Erkalten und Zerkleinern wird der Kautschuk in üblicher Weise in einem der gebräuchlichen Lösungsmittel gelöst. Fr.

D. R. P. Nr. 331334 vom 15. Februar 1918. Graf Friedrich de la Rosée in Garmisch-Partenkirchen. Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Massen. Man schmilzt Harze, insbesondere Balsamharze und Scharrharze in einem verschlossenen Kessel bei etwa 200° unter Zusatz von Kalziumchlorid und filtriert. Alsdann unterwirft man das Harz unter Zusatz von etwa 10 Prozent Chlorkalk und etwa 2½ Prozent Kalziumchlorid der Destillation. Die erhaltenen Harzöle werden dann nochmals unter Zusatz von 4 bis 6 Prozent Chlorkalk und schließlich zum dritten Male unter Zusatz von 10 bis 40 Prozent Chlorkalk destilliert. Das so erhaltene Harzöl wird mit Kautschukregenerat vermischt und dann in üblicher Weise vulkanisiert. Fr.

D. R. P. Nr. 331943 vom 28 Dezember 1917. Erich Gabriel in Siegen i. W. Verfahren zur Herstellung eines Hartgummiersatzes. Altgummiregenerat wird solange zerdrückt und gewalzt, bis es weich wird. Hierzu setzt man eine erwärmte Mischung aus Asbestmehl, Frankfurterschwarz. Bleiglätte, Schwefel, Gummistaub, gefällte Kieselsäure. Karbolsäure und Formaldehyd. Das Ganze wird so lange gemischt, bis sich die Masse in dünne Platten auswalzen läßt. Die Masse wird dann geformt, gepreßt und vulkanisiert. Die Vulkanisation erfordert nur 1½ Stunden. Fr.

D. R. P. Nr. 330204, Kl. 39b, vom 14. Juni 1919. Köln-Rottweil Akt.-Ges. in Berlin. Verfahren zur Herstellung spezifisch leichter elastischer Massen aus chemisch gehärteter Zellulose. Vulkanfiber oder andere aus gehärteter Zellulose bestehende Stoffe werden zerkleinert und die feinen Späne wieder zu einer zusammenhängenden Masse verkittet. Die Verkittung kann vorgenommen werden, indem man als Kittsubstanz Zellulose oder Zellulosederivate verwendet oder andere Bindemittel, wie Kautschuk, oxydiertes Leinöl, Leimsubstanzen, Harze, Kaseinverbindungen usw. benutzt. Die so erhaltenen Massen sind korkähnlich, federnd, schalldämpfend und wärmeisolierend oder lederähnlich, dabei von großer Härte. Da die Vulkanfiberspäne ein starkes Aufsaugevermögen für Flüssigkeiten besitzen, so können sie vor der Verkittung durch Imprägnieren mit Salzlösungen, Glyzerin, Oelen, Lacken usw. wasserabstoßend, biegsamer gemacht werden. Selbstverständlich kann man auch die fertigen Massen mit den genannten Mitteln tränken. Fr.

Schweizer. Patent Nr. 85075. Deutsche Zelluloid-Fabrik in Eilenburg. Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, die als Gelatineersatz dienen können. Es werden Alkalisalze der Zellulosessigsäure verwendet. K.

Technische Notizen.

Photoxylin, ein neues Kollodiumfabrikat der Gesellschaft Dynamit Nobel in Wien. — Gegenwärtig ist es schwierig, Kollodiumwolle nach der vor dem Kriege gebräuchlichen Herstellungsmethode aus Baumwolle zu erzeugen, weil das Rohmaterial fehlt. Deshalb war während des Krieges die ganze Schießbaumwollindustrie einschließlich der Filmerzeugung (Agfa in Berlin) auf gereinigten Holzzellstoff (Sulfit-Zellulose) eingerichtet. Ist der Zellstoff nicht sorgfältig gereinigt, so resultieren gelblich gefärbte Kollodien, welche im nassen Kollodiumverfahren Neigung zur Schleierbildung zeigen und geringe Haltbarkeit besitzen. Aber auch gut gereinigter Zellstoff ergibt beim Nitrieren mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch keineswegs Kollodien von derselben Qualität (Viskosität, strukturloses Schichtbild im photographischen Kollodiumprozeß) wie reine Baumwolle. Sogar beim selben Nitrierungsgrade, demselben Stickstoffgehalt, ergaben sich starke Schwankungen in den Eigenschaften, und es kommen derzeit bald gute, bald photographisch weniger geeignete Zellstoffkollodien in den Handel. Man stößt deshalb sowohl im Kollodiumprozeß mit Silberbad, noch mehr aber bei Bromsilber-Kollodium-Emulsion auf Schwierigkeiten beim Verarbeiten unverläßlicher Kollodiumsorten. — Deshalb befaßte sich die Aktiengesellschaft „Dynamit Nobel" (Generaldirektion, Wien I, Kolowratring 9) über Anregung von Prof. Eder, mit eingehenden Versuchen über die Herstellung geeigneter photographischer Kollodien, welche sehr gute Resultate ergaben. Das Kollodium kommt unter dem Namen „Photoxylin" sowohl in 2prozentiger als 4prozentiger Aether-Alkohollösung (1 : 1) in den Handel. Es ist klar und fast farblos in 2prozentiger Lösung, die eine durchschnittliche Viskosität von 1,2—1,6 besitzt, in 4prozentiger Lösung ist die Viskosität 2,6—3,0. — Der Stickstoffgehalt der darin enthaltenen Nitrozellulose ist 12,1 Prozent. Es liegt also ein Gemisch von Zellulosetetranitrat und Pentanitrat (auf $C_{18}H_{30}O_{10}$ bezogen) vor, welches zufolge Nitrierungstemperatur und Säurekonzentration sehr gut in Aether-Alkohol lösliche Produkte liefert. Sie besitzen die für den Photographen höchst wichtigen Eigenschaften der mittleren Dünnflüssigkeit, des strukturlosen Eintrocknens zu glasklaren Schichten, in hohem Grade und lassen sich bei Herstellung von Bromsilberkollodium nach Hübls Vorschriften mit den wässerig alkoholischen Silbernitrat- und Bromammoniumlösungen unter Vermeidung von schleimigen oder gallertartigen Entmischungen, wie sie bei zu stark viskosen Kollodien häufig störend auftreten, verwenden. Die vollkommene Beseitigung der Nitriersäure und der der Nitrozellulose stark anhaftenden Zellulose-Säureester sichert die Haltbarkeit der mit Photoxylin hergestellten Roh- und jodierten Negativ-Kollodien, sowie jene von Bromsilber-Kollodiumemulsionen. Das glatte, strukturlose Eintrocknen der Photoxylin-Kollodien macht sie geeignet zum Abziehen von Negativ-Häuten, zur Herstellung von Filmen und für die mit Amylazetat und Azeton hergestellten Zaponlacke.

Die Firma A. Spitzer und L. Wilhelm in Vösendorf bei Wien hat den Vertrieb des Photoxylin-Kollodiums für photographische und pharmazeutische Zwecke übernommen. (Oesterr. Chemik.-Ztg.)

Kampferwiedergewinnung. Zu dem Referat in Nr. 23/1920 der Kunststoffe, S. 210 teilt uns Herr J. H. Brégeat in Paris mit, daß die Wiedergewinnung von Kampfer und Naphthalin durch Absorption in Phenolen, Kresolen u. dgl. in allen Kulturstaaten unter Patentschutz stehe. Die französische Patentanmeldung des Herrn Brégeat (Paris, 6 rue St. Georges) wurde am 19. März 1920 unter der Nummer 512031 ausgelegt, die deutsche Patentanmeldung am 4. Dezember 1920 unter der provisorischen Nummer 972207.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

22i, 2. L. 48340. Wilhelm Kling, Chemische Fabrik, Weil im Dorf. Verfahren zur Herstellung eines Kaltleims. 2. VI. 19.

22i, 2. K. 68212. Dr. Ludwig Knorr, Jena. Kaltleim. Zus. z. Anm. K. 64578. 20. IX. 18.

8k, 4. M. 64174. Hans Meding. Badisch-Rheinfelden. Verfahren zum Feuersichermachen von Gewebe, insbesondere zur Erzielung eines Flammenschutzes für Arbeitskleider der Sprengstoffindustrie. 21. X. 18.

8m, 2. F. 40339. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren, die tierische Faser für die Aufnahme von Farbstoffen schwer- oder unempfänglich zu machen 13. VIII. 15.

39b, 6. B. 88760. Dr. Paul Balke und Dr. Gustav Leysieffer, Troisdorf b. Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung hartgummiähnlicher, plastischer Massen aus Zellulosederivaten. 19. III. 19.

12o, 5. D. 34746. Deutsche Petroleum-Aktien-Gesellschaft, Berlin. Verfahren zur Herstellung von Methylalkohol aus Chlormethyl. 18. VII. 18.

12o, 23. H. 66804. Franz Haßler, Hamburg, Volksdorf. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Sulfosäuren. 17. VI. 14.

12o. 25. T. 22570. Tetralin Gesellschaft m. b. H., Berlin. Verfahren zur Darstellung der ar-1-Tetrahydronaphthalinsulfosäure und der Umwandlungsprodukte ihres Chlorids. 25. II. 19.

39b, 2. X. 423. Xylos Rubber Company Limited, Manchester, Engl. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. 1. IX. 19.

12o. 17. J. 18780. Hanns John, Prag. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Carbamid oder Carbamidderivaten. 7. VI. 18.

38h, 2. J. 18129. Eugen Bucher, Stuttgart. Verfahren zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit von Gegenständen aus Holz u. dgl. 28. II. 17.

22i, 2. B. 86508. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Klebmittel. 3. VI. 18.

23d, 1. N. 17925. De Nordiske Fabriker. De. No. Fa, Christiania, Norw. Verfahren zur Polymerisation ungesättigter, hochmolekularer Fettsäuren. 31. V. 19.

12o. 5. C. 26786. Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und Dr. Hermann Oehme, Köln-Kalk. Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen. 14. VI. 17.

12o, 27. N. 17791. De Nordiske Fabriker, De. No. Fa. A/S., Christiania. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Hydrierung von ungesättigten, organischen Verbindungen. 17. III. 19.

38h. 4. T. 24296. Thurnherr & Co., Kt. Graubünden, Schweiz. Vorrichtung zum Imprägnieren von Holzstämmen. 11. VIII. 20, Schweiz 17. VII. 19.

22g. 14. Sch. 57207. Dr. Paul Schüler, Berlin-Britz. Verfahren zur Darstellung von Metallputzmitteln. 8. I. 20.

22f, 10. M. 69241. Alfred Metzner, Teuchern, Bez. Halle a. S. Verfahren zur Herstellung von Schwärze. 6. V. 20.

8h. 7. F. 46518. Joseph Foltzer, Riedikon b. Uster, Schweiz. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. 26. III. 20. Schweiz 11. IV. 19.

12o, 11. C. 27970. Chem. Werke Grenzach A.-G. Verfahren zur Darstellung von festen Präparaten aus Transäuren. Zus. z. Anm. C. 27965. 7. IV. 19.

Erteilungen.

28a, 6. 333403. Hermann Renner und Dr. Willy Moeller, Hamburg. Verfahren zur Herstellung eines Gerbmittels. Zus. z. Pat. 262333. 12. XII. 18.

28b, 1. 333267. The Turner Tanning Machinery Company, Peabody, V. St. A. Maschine zum Bearbeiten von Häuten, Fellen, Leder u. dgl. 13. II. 17.

8b, 33. 333951. Rico Verbandstoff-Werke A.-G. vorm. Richter & Co., Brüx, Böhmen. Verfahren zur Herstellung von Textilersatz aus übereinandergeschichteten Lagen von Zellstoff. 15. III. 18.

22h, 7. 333704. Dipl.-Ing. Rudolf Behr, Kolberg. Verfahren und Vorrichtung zum Zerkleinern von Materialien, wie Hartpech, Kolophonium, Schellack usw. 13. II. 18.

22i, 4. 333675. Georg Illert, Darmstadt. Extraktionsapparat, insbesondere zur Herstellung von Lederleim. 28. XII. 19.

39b, 1. 333496. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von kautschukartigen Produkten. Zus. z. Pat. 329676. 22. VIII. 18.

12o, 7. 333154. Dr. Karl W. Rosenmund, Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden. 28. III. 17.

12o, 11. 333155. Ernst Zollinger-Jenny, Zürich, Schweiz. Verfahren zur Darstellung von Polyfettsäureestern. 5. I. 18. Z. 10268. Schweiz 8. I. u. 24. II. 17.

12o, 23. 333156. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich. Verfahren zur Abscheidung von Thionaphthen aus Steinkohlenteer. Zus. z. Pat. 325712. 26. II. 20.

12o, 25. 333060. Tetralin G. m. b. H., Berlin. Verfahren zur Darstellung viskoser Oele. Zus. z. Pat 319799. 28. VII. 18.

12o, 25. 333157. Tetralin G. m. b. H., Berlin. Verfahren zur Darstellung von Reduktionserzeugnissen der Nitrotetrahydronaphthaline. 17. III. 16.

12o, 25. 333158. Tetralin G. m. b. H., Berlin. Verfahren zur Herstellung von polyzyklischen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. 15. III. 19.

22g, 7. 333021. Max Brenneisen, Bern, Schweiz. Verfahren zur Herstellung einer wetterbeständigen und rostverhütenden Anstrichfarbe. 18. II. 14. B. 76011. Schweiz 19. II. 13.

22i, 1. 333215. Franz Masarey, Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Dichtungsmittels. 30. III. 20.

12r, 1. 333061. Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Berlin. Verfahren zur Raffination von Teerölen, besonders Braunkohlenteerölen, mit wässerigen Alkalien. 24. X. 18.

28a, 9. 330204 „K". Heinrich Burger, Berlin-Friedenau. Verfahren zum Imprägnieren und Füllen von Leder; verlängert nach Maßgabe des § 1 des Gesetzes, betr. eine verlängerte Schutzdauer bei Patenten und Gebrauchsmustern usw. vom 27. April 1920. 15. V. 14.

23b, 1. 333216. Dr. Albert Sommer, Dresden. Blase zum Spalten bezw. Destillieren von Kohlenwasserstoffen, Teeren u. dgl. 21. X. 15.

Gebrauchsmuster:

39a. 762520. Wilhelm Schmauch, Frankfurt a. M. Gummiauftragsvorrichtung für schadhafte Stellen von Gummischläuchen. 11. XII. 20.

39a. 763019. Friedrich Theilmann, Frankfurt a. M.-Niederrad. Ledergummiplatte. 27. X. 20.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin). Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von **Dr. Richard Escales.** (München)

2. Märzheft 1921

Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen österr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8. Trogerstr. 15; für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26.

11. Jahrg. Nr. 6

INHALT:

Ueber Verfestigen von Oelen zum Zwecke der Linoleumfabrikation.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Berlin-Wilmersdorf.

Bisher bediente sich die deutsche Linoleumindustrie zur Ueberführung des Leinöles in den festen Zustand des bekannten Verfahrens der Oxydation vermittelst des Luftsauerstoffes an Tüchern, die in geräumigen Gebäuden ausgespannt sind und eine gewaltige Oberfläche darbieten (Kunststoffe I, 48 und Chem. Revue XVIII, 248). Trotz der vorzüglichen Eigenschaften des auf diese Weise gewonnenen Plattenlinoxyns sind von Anfang der Erfindung des Linoleums an immer wieder neue Versuche gemacht worden, um auf anderen abweichenden und bequemeren Wegen zu dem gleichen Ziele zu gelangen. Hierzu war vor allen Dingen die mindere Wirtschaftlichkeit (Kunststoffe IX, 272) gegenüber den bald auftauchenden Schnelloxydationsverfahren maßgebend, die sich selbst in der Vorkriegszeit genügend fühlbar machte. Erstens ist es einmal der gewaltige Raumbedarf für die Oxydationshäuser, der sich unangenehm geltend macht, da ein Gebäude allein ein Ausmaß von etwa 24×8 m entsprechend 192 qm erfordert, große Fabriken aber eine Anzahl von 10 bis 14 Stück davon benötigen. Dabei ist der Nebenräumlichkeiten für die Heizung, für die Oelpumpe, für die Tüchervorbereitung noch gar nicht gedacht und die Vorratsgruben sind nicht berücksichtigt, in die das Oel immer wieder teilweise zurückfließt und welche ziemlichen Platz beanspruchen, namentlich in den Betrieben, die, wie das ganz besonders zweckmäßig ist, für jedes Haus ein besonderes Sammelbecken besitzen. Diese letztere Anordnung wählt man nur aus dem Grunde, weil man dann in der Lage ist, jeden Oxydationsschuppen nach Wunsch mit verschieden vorbehandeltem Leinölfirnis beschicken zu können; denn selbstverständlich hängt die Beschaffenheit des erzeugten Linoxyns in hohem Grade davon ab, welche Einwirkungen das zum Berieseln der Tücher verwendete Oel vorher über sich ergehen lassen mußte. Man wird andere Sorten erhalten, wenn das Leinöl vorher einer hohen Kochtemperatur ausgesetzt war, als wenn eine niedrige dafür gewählt wurde. Im ersteren Falle erntet man härteres Linoxyn, im zweiten weicheres. Auch die Haustemperatur und die zwischen den einzelnen Flutungen liegende Zwischenzeit spielt eine bedeutende Rolle neben vielen weiteren Faktoren (Feuchtigkeit usw.), was nicht weiter erörtert werden soll. Neben dem Platzbedarf sind es dann die ganz beträchtlichen Kosten, welche für Bau und Erhaltung in Frage kommen. Die Errichtung und Ausrüstung eines Doppelhauses verschlang schon früher 50 000 Mk. und mehr, eingerechnet die nötigen Nebeneinrichtungen, wie Oelpumpe und -behälter. Durch Aneinanderbauen der Häuser werden nämlich die Wärmeverluste und die Schwankungen der Innentemperatur kleiner. Sie werden deshalb heutzutage reihenweise zusammengebaut. Die Beheizung der Oxydationshäuser, die tagaus, tagein auf eine gleichmäßige Wärme von 40–45° zu halten sind, verursacht jährlich recht stattliche Ausgaben, welche sich je nachdem, ob Einzelheizung mittelst heißen Wassers oder solche durch Dampf, der den Betriebsdampfkesseln entnommen wird, stattfindet, verschieden hoch stellen. Ferner kommt der gewaltige Verbrauch an Nesselgeweben hinzu, welche im Verlauf der Weiterverarbeitung verloren gehen, da sie bei der Zerkleinerung des Linoxyns für die Linoleumzementbereitung durch die Walzwerke mit zerrissen werden und immer aufs neue nachgeschafft werden müssen. Sind 14 Gebäude vorhanden mit je zwei Oxydationsgängen zu je 350 Tüchern, dann werden bei einer Hängelänge für eine Nesselbahn von 6 m für jeden Schuppen, da auf jeder Stange 2 Tücher nebeneinander ausgespannt sind, 8400 m Baumwollgewebe von 85 cm Breite benötigt. Für alle 14 Bauwerke also, da solche dreimal jährlich beschickt und entleert werden, 285 600 m. Kostete in der Vorkriegszeit 1 m Nessel nur 0,15 Mk., so waren doch jährlich an Geweben für Oxydationszwecke 328 0 Mk aufzuwenden. Zu alledem kommt noch der Zinsverlust hinzu, der dadurch entsteht, weil erst am Ende der jeweiligen Oxydationsperiode, meistens ein Dritteljahr, das im Oxydationsschuppen aufgespeicherte Oel verfügbar wird, was

schon früher (Kunststoffe IX, 272) ausführlich besprochen wurde. An Hand der dort gemachten Darlegungen ergibt sich, daß es sich hierbei um recht beachtenswerte Beträge handelt. Die gegenwärtigen Zeiten, in denen alle Rohstoffe und demgemäß auch das Leinöl, welches neben der Jute, dem Harz, dem Kork- und Holzmehl, den Farben das wichtigste Ausgangsmaterial für die Linoleumfabrikation darstellt, maßlos verteuert sind, drängen mit aller Macht dazu, alle Kräfte anzuspannen, damit Verluste, die sich irgend vermeiden lassen, verhindert werden. Man sollte meinen, die sattsam bekannten Schnelloxydationsverfahren wären dazu berufen, hier helfend einzuspringen, zumal da sich damit auch ganz vorzügliche Ergebnisse erzielen lassen. Das Widerstreben der Linoleumfabriken dagegen ist aber bekannt, weshalb über Für und Wider an dieser Stelle nichts weiter vorgebracht werden soll. Not ist bekanntlich der beste Lehrmeister, welcher häufig schon überraschende Wandlungen zutage gefördert hat. Vielleicht wird dadurch ein Umschwung hevorgebracht. Dagegen sei die Aufmerksamkeit auf ein anderes Verfahren gelenkt, welches vielleicht berufen sein könnte, einmal eine gewisse Rolle zu spielen, aber doch nicht genugsam bekannt ist. Im Jahre 1907 ließ sich die Chemische Fabrik Liegnitz Meusel & Co. eine Reaktion, die zwischen Metallpulvern und Oelen, soweit sie vegetabilischer oder animalischer Herkunft sind, in der Hitze eintritt und zur Verdickung der Oele nach dem Abkühlen führt, durch D. R. P. Nr. 201966 schützen. Später wurde die Methode weiter ausgebaut, doch mag der Hinweis darauf genügen, weil der Arbeitsweise Meusels heute wohl nur noch geschichtlicher Wert beizumessen ist. Jedenfalls wurde sie, was erwähnt werden muß, in einer deutschen Linoleumfabrik im Großbetriebe erprobt und soll recht beachtenswerte Erfolge aufzuweisen gehabt haben. Bei der Einwirkung von Metallen, z. B. Magnesium, Zink, Aluminium usw. auf Oele, wie Leinöl, entsteht reichlich Wasserstoff. Dieser Umstand hat einstmals zu einem beklagenswerten Unglücksfall (Chem. Revue XIX, 124) Anlaß gegeben, was behufs Vermeidung neuer Unfälle in Erinnerung gebracht sei, falls vielleicht wider Erwarten das verlassene Verfahren an irgend einer Stelle erneut erprobt werden sollte. Neben den maschinellen Einrichtungen, die vielleicht mit für das unliebsame Geschehnis verantwortlich waren, ist die Ursache dafür hauptsächlich darin zu suchen, daß das Leinöl mit den eingetragenen oder eingehängten Metallpulvern zusammen erhitzt wurde, daß dann bei 180—200° etwa die chemische Umsetzung sehr stürmisch vor sich ging und sich massenhaft Wasserstoff entwickelte, welcher trotz Absaugung nicht schnell genug entwich, während sich gleichzeitig durch Vermischen mit Luft das berüchtigte Knallgas bildete. Infolge der großen Leinölmenge steigerte sich die Oeltemperatur durch Selbsterhitzung immer mehr, bis schließlich Entflammung und damit Explosion des Knallgases eintrat. Will man daher im großen die Verdickung nach Meusel ausführen, dann muß man, um jeglichen Gefahren zu entgehen, erstens für eine gute Entlüftung sorgen und dann nur das Leinöl allein auf Reaktionstemperatur erhitzen und nun erst nach und nach das Magnesium- oder Zinkpulver usw. in kleinen Mengen einschütten, indem man mit jeder neuen Zugabe so lange wartet, bis die vorhergehenden durch den Prozeß verbraucht sind. Böse Zufälle können sich dann nicht mehr ereignen. Metallpulver sind sehr teuer. Namentlich gilt dies vom Magnesium. F. Fritz war daher bestrebt, neue Wege zu erschließen, die wirtschaftlicher, gefahrloser und einfacher waren. Dies ist dann auch nach Wunsch geglückt. An die Stelle der Metalle wurden die betreffenden Metalloxyde gesetzt. Leinöl mit einem geringen Prozentsatz an gebranntem Kalk, Magnesia, Zinkoxyd usw. ließ sich mühelos binnen kürzester Zeit zu Dicköl, das beim Abkühlen starr wird, verkochen, wobei sich die Umsetzung bei einer Wärme von etwa 200° und höher unter starkem Aufschäumen infolge Entweichens von Wasser- und Glyzerindämpfen vollzieht. Zweckmäßig verfährt man, um Ueberkochen zu verhüten, hier ebenso, wie das zuvor geschildert worden ist. Man bringt das Oel auf genügend hohe Temperatur und streut das Oxyd unter gutem Umrühren vorsichtig in kleinen Mengen ein. Je nach der Härte, die das gewünschte Endprodukt haben soll, wählt man die Höhe des Zusatzes an Magnesia usw., und hat nur zu beachten, daß man bei einem geringen Zusatz von Oxyden erheblich länger erhitzen muß, weil sonst das Oel beim Abkühlen nicht erstarrt, da es sonst nicht genügend polymerisiert dazu ist Die Polymerisation, die bei Benutzung einer höheren Zugabe an Oxyd nicht notwendig ist, muß im vorhergehenden Falle unterstützend mitwirken. Gewöhnlich wird die Menge an Magnesiumoxyd zwischen 2 5% bemessen. Es können übrigens auch Mischungen verschiedener Oxyde genommen werden. Da sich hinterher ein Oxydationsprozeß anschließen soll, darf zwecks schnellerer Sauerstoffaufnahme die Beifügung von Trockenmitteln (Blei- oder Mangansalzen) nicht vergessen werden, weil sonst das Trocknen der Ware im Trockenhause zu langsam verläuft. Nicht unzweckmäßig geht man nicht von rohen Oelen, sondern gleich von polymerisierten oder voroxydierten Oelen aus. Man hat es überhaupt ganz in der Hand, die drei Verdickungsmethoden durch Oxydation, Polymerisation und Seifenbildung in den verschiedensten Variationen miteinander ins Spiel zu bringen. Beispielsweise kann man die Kalkseife eines Oeles in der vorerwähnten Weise erzeugen und diese mit voroxydiertem Leinöl vermischen und verkochen. Bei den bekannten Schnelloxydationsverfahren, soweit sie mit Zuschlägen von Kreide arbeiten, beruht das Festwerden der Masse zu einem guten Teile auf der Bildung von Kalkseifen. Wie man schon hieraus folgern kann, hat sich die Leinölverdickung durch Metallseifen in der Praxis gut bewährt. Soll das Glyzerin nicht unnütz verloren gehen, dann müssen die Fettsäuren aus gespaltenen Oelen verwendet werden. Man löst diese Fettsäuren (Chem. Umschau XXVI, 185, 199) in entsprechenden Mengen z. B. von Leinöl, rührt das dafür berechnete Gewicht an Magnesia usw. dazu und erhitzt wie sonst. Die durch Seitenbildung verfestigten Oele werden in der bekannten Weise (Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chemie VII, 616—26) auf Linoleum verarbeitet.

Ueber Zelluloseazetat.*)

Dem Herausgeber wird von Herrn Edward C. Worden folgendes geschrieben:

Ihr Berichterstatter hat zu einer von mir in dem Journal of Society of Chemical Industry 1919, 38, S. 74 veröffentlichten Arbeit über den Anstieg und die Entwicklung der Zelluloseazetatindustrie kritische Bemerkungen gemacht. Einige diese Einwände betreffen Ansichten und Beurteilungen — zu denen wir alle in gleicher Weise berechtigt sind — andere dagegen richten sich gegen die historische Genauigkeit und die korrekte Erklärung

*) Die Redaktion bringt nachstehende Ausführungen des Herrn Worden — wie die von anderer Seite gemachten und in Nr. 1, Seite 3/4 veröffentlichten — zum Abdruck, ohne selbst in der Angelegenheit Stellung zu nehmen. Die Leser mögen sich über die Streitfrage selbst ein Urteil bilden. F.



dieser durch die Patent- und Zeitschriftenliteratur erschlossenen Industrie. Nur gegen diese letzteren Einwände will ich mich hier wenden; die Wahrhaftigkeit Ihres Berichterstatters will ich nicht in Frage ziehen, aber einige Punkte bedürfen meinerseits der Aufklärung, soweit sie nicht vollständig mit den Tatsachen übereinstimmen, oder sofern er nicht die praktischen Erfahrungen zur Erklärung der mannigfachen Phasen der verschiedenen, nach und nach herausgekommenen Patente hat. Aus diesem Gefühl heraus sind die folgenden Punkte niedergeschrieben, nicht um diese oder jene Ansicht des Berichterstatters zu bekämpfen — vielmehr im Interesse der historischen Genauigkeit dieser nichtalltäglichen, komplizierten und verzweigten Industrie.

Ihr Berichterstatter stellt am Schlusse seiner Arbeit die Behauptung auf, daß die deutsche Wissenschaft und Industrie einen wichtigen Anteil an der Entwicklung des Zelluloseazetat habe. Dieser Behauptung kann ich mich nicht ohne weiteres anschließen. Ich bemerke, daß die folgenden Ausführungen vorurteilsfrei und lediglich in der Absicht gemacht werden, der Wahrheit die Ehre zu geben.

Ihr Berichterstatter hat die Empfindung, daß der Autor obengenannter Arbeit, nämlich ich, mit dem Stande der beregten Industrie, sofern diese durch deutsche Patente und Literaturstellen erläutert ist, unzulänglich vertraut ist, aber jedes einzelne dieser Patente ist bereits in meiner „Technologie der Zelluloseester Bd. VIII" (1916 veröffentlicht) kritisch behandelt worden. In letzterer sind 104 Zitate deutscher Anmeldungen und 665 Zitate deutscher Patente der Zelluloseazetatindustrie enthalten. Dieses Werk ist als einzigstes auf diesem Gebiet in fast allen Sprachen veröffentlicht.

Ferner enthält mein Werk „Technologie der Zelluloseester Bd. I auf seinen 4100 Seiten 6395 Zitate von 4524 deutschen Patenten und Anmeldungen unter 39468 Patentzitaten. Mein Buch „Nitrozelluloseindustrie (veröffentlicht 1911) war der erste Versuch, die umfangreiche und zerstreute, einschlägige Literatur gesammelt darzubieten. Ich habe im Laboratorium und in einem Probebetriebe versucht, jedes der einschlägigen, in den verschiedenen Ländern erschienenen Patenten im kleinen Maßstabe nachzuarbeiten, und zwar annähernd bis in die letzte Zeit.

Es sei mir gestattet, zu erklären, Ihr Berichterstatter scheint einige der zur Zeit in der Zelluloseazetatindustrie unerschütterlich festgestellten Tatsachen nicht zu kennen, und hat unwissentlich mehrere der historischen Tatsachen in der Absicht, zu zeigen, daß die deutsche Wissenschaft und Industrie in meinem Artikel die ihr gebührende Anerkennung nicht gefunden habe, durcheinander geworfen. Wenn auch die Verdienste Deutschlands nicht geleugnet werden können, und es durchaus klar ist für den die beregte Frage eingehend Studierenden, daß Deutschland einige anerkennenswerte Fortschritte gemacht hat, so ist es für mich, dem sich diese Industrie erschlossen hat, sicher, daß die wesentlichsten Fortschritte und Beiträge (nach der Literatur) in anderen Ländern gemacht wurden.

Ausgenommen hiervon sind, um in Allgemeinheiten zu sprechen, die früheren rein empirisch durchgeführten Recherchen auf diesem Gebiet, die auch einen bestimmten Versuch, allgemeine Regeln festzulegen, wie dies auf Grund quantitativer Untersuchungen möglich ist, nicht erkennen lassen. Ich kann nicht zugeben, daß diese früheren Arbeiten einen ähnlichen Wert wie die folgenden haben, denn diese bilden zwar die Grundlage der späteren, der größte Teil dieser Arbeiten entbehrt aber quantitativer Grundlagen; die vorherige Behandlung der Zellulose, die Nuancen der Esterisikation, die teilweise Hydratation unter gleichzeitiger oder folgender Azetylierung und besonders die Faktoren der Thermoplastizität, Viskosität, Ausdehnungsstärke, dünne Widerstandsfähigkeit und Stabilität wurden von Miles veröffentlicht und durch die Recherchen von Dreyfus beträchtlich erweitert.

Ihr Berichterstatter führt das D.R.P. Nr. 163316 von Lederer und den Kommentar Osts hierzu (vergl. Cross und Bevan, Journal. Soc. Dyers Col. 1920. 36. 19) als führendes und wichtiges Patent an, das ich als wichtig in meiner Arbeit nicht angeführt habe. Er sagt: Es ist überraschend, wie leicht die Azetylierung vor sich geht. Ja und es ist ferner gleich überraschend, daß, wenn nach diesem Verfahren gearbeitet wird, wie entdeckt wurde, die vorgängige Bildung der Hydrozellulose nach dem Verfahren von Girard, zu einem Ester nach der Azetylierung führt, der eine geeignete Dehnbarkeit und Festigkeit nicht hat. Die Esterifizierung wird erleichtert, aber das Endprodukt ist von technischer Inferiorität, und heute wird niemand bei der Herstellung dieses Esters zuerst Hydrozellulose nach einem der genannten Verfahren herstellen und diese dann azetylieren. Es ist ein Ding, ein neues Resultat oder Produkt herzustellen, und oft durchaus etwas anderes, ein Resultat oder Produkt von technischem Wert herzustellen — der letzte Schiedsrichter bestimmt den Wert auf Grund der Untersuchung seiner natürlichen Beschaffenheit.

Ferner führt Ihr Berichterstatter als verdienstvolles Verfahren dasjenige der Badischen Gesellschaft gemäß dem D.R.P. Nr. 184201 an, als Azetylierung ohne scheinbare Veränderung der physikalischen Struktur. Das von mir angeführte Patent von Mork (Amerikan. Patent Nr. 999236) betrifft denselben Gegenstand, berührte sich aber nur darin, da ein jeder mit der Sache Vertrauter weiß, daß die Erhaltung der morphologischen Struktur der Zellulose kein technischer Vorteil ist, weil die letztere nur in gelöstem Zustande verarbeitet wird. Aus letzterem Grunde ist ein Unterschied zwischen einem noch faserigen oder einem gefällten Ester nicht zu machen. Ihr Berichterstatter sagt von diesem Verfahren, daß es gegenüber anderen Verfahren große Vorzüge besitze, führt aber nicht einen dieser Vorzüge auf. Es will mir scheinen, daß die Aufzählung solch unbedeutender Punkte geeignet ist, ein Nichtvertrautsein mit wirklichen Grundlagen dieser Wissenschaft erkennen zu lassen, oder es ist ein Versuch, die Vorzüge des Miles und Dreyfus durch Anführung verhältnismäßig unbedeutender Dinge unter der Maske größerer Bedeutung zu verdunkeln.

Ihr Berichterstatter stellte fest, daß die Patente von Knoll (D.R.P. Nr. 197670) eine hervorragende Wichtigkeit in der Kunstseidefabrikation besitzen, da sie eine schädigende Wirkung der Säuren durch Verdünnen, Neutralisieren oder Verhinderung der Katalysatoren vermeiden, aber dies ist jetzt auf Grund der Untersuchungen von Dreyfus, gemäß denen durch Erniedrigung und Kontrolle der Temperatur und Handhabung, Zusammensetzung des Esterifizierungsbades, ein Zusatz von Verhinderungsmitteln und spätere umständliche Verfahren zur Entfernung der gebildeten Salze aus den Endprodukten nicht nötig sind, von geringerer Bedeutung. Zur Zeit des Patentierung obengenannten Verfahrens war dieses ein Verdienst auf dem Gebiete der Zelleloseazetatherstellung. Dies ist aber im Lichte der heutigen Kenntnisse nicht mehr der Fall.

Ihr Berichterstatter hat recht, wenn er sagt, daß ich ein Patent Bayer unrichtig zitiere, wenn ich sagte, die azetylierte Zellulose wurde zuerst gefällt und dann in Essigsäure gelöst. Das Patent schreibt vor, daß

die Zellulose in festem, gefälltem Zustande hydratisiert werden soll, und versucht, die teilweise hydratisierte, gefällte Zellulose gleichmäßig zu azetylieren — er wird einstmals die Geringfügigkeit und Undurchführbarkeit einer solchen Methode erkennen. Diese Methode ist ein klares Beispiel für den Versuch zur Patentumschreibung.

Ihr Berichterstatter sagt: Unabsichtlich erkennt Worden das Verdienst des Bayer Co.-Verfahrens an, indem er feststellt, daß es eine Modifikation des ursprünglichen Patents von Miles ist, indem er hinzufügt, daß dieses Verfahren wenigstens gleich der Idee des Miles sei.

Wenn Ihr Berichterstatter die Seite 2554 meiner „Technologie der Zelluloseester Bd. VIII" (geschrieben 1916) aufschlagen will, so wird er die Wahrheit in dieser Frage lesen. Ich habe, nachdem ich über ein Jahr im Laboratorium von Miles gearbeitet hatte, die Patentstreitigkeiten des letzteren gegen die Bayer Co. in Deutschland (1911—1912) geführt und den Sieg davongetragen.

Die deutsche Anmeldung von Miles (M 28 289), die die teilweise Hydratation der azetylierten Zellulose enthält, wurde beim Deutschen Patentamt am 30. 9. 1905 eingereicht und nach 7 Jahre währendem Einspruchsverfahren gegen die Bayer Co. patentiert. Es wurde dann von letzterer übernommen und als deren Patent (Nr. 252 706) erteilt. Die Bayer Co. hatte ein ähnliches Verfahren am 29. 11. 1905 (F 20 963) angemeldet und nach erheblicher Abänderung auf Grund der Arbeit von Miles als Zusatz zu 252 706 beantragt; sie erhielt aber das nachgesuchte Patent nicht. Das sind die Tatsachen. Die Anmeldung von Miles führte zum Patent, die Anmeldung der Bayer Co. wurde vom Deutschen Patentamt zurückgewiesen. Muß hiernach Ihr Berichterstatter als nicht vertraut mit den inneren Details dieser wichtigen Sache erscheinen? Die Worte Plagiatisieren und Piratentum haben einen deutlichen Sinn, und es ist Sache irgend eines hinreichend Interessierten, die ganzen Akten durchzulesen, um sich selbst eine genaue Kenntnis des Sachverhalts zu verschaffen. Ich möchte nicht als ein unangenehmer Mensch erscheinen, aber wenn die Frage nach Wahrhaftigkeit aufgeworfen wird, muß die Wahrheit festgestellt und nicht verdunkelt werden.

Ihr Berichterstatter stellt ferner fest, daß dieses Verfahren der Farbenfabriken (das von diesen erworbene Verfahren des Miles) in Deutschland eher erfunden war, als das Patent von Miles bekannt geworden war. Wenn dies der Fall ist, so war die Bayer Co. doch nicht in der Lage, das Deutsche Patentamt von der Priorität ihrer Erfindung zu überzeugen. Das geht daraus klar hervor, daß das Deutsche Patenamt Miles das Patent erteilte, dagegen die Anmeldung der Bayer Co. (F 209 63) zurückwies.

Ihr Berichterstatter „verwirft" meine Feststellung, daß das erste Dreyfus-Patent von dem üblichen Verfahren abwich, denn es ist darin klar angegeben, daß die Viskosität und die hohe Spannungsmöglichkeit und die Elastizität komplementär sind, und begnügt sich mit der Bestreitung meiner Behauptung, indem er sagt: diese Tatsachen waren in Deutschland in industriellen Kreisen allgemein bekannt, so daß Dreyfus nichts Neues brachte. Ist es nicht sehr eigentümlich, daß, wenn diese Tatsachen in deutschen industriellen Kreisen bekannt waren, kein Deutscher oder keine deutsche Firma dieses Patent angriff, oder zum wenigsten diese „Tatsachen" in einem Artikel veröffentlichte. Die Behauptung Ihres Berichterstatters, daß rohe Lösungen von Zelluloseazetat geringer Viskosität wieder Lösungen von solcher Viskosität ergeben, ist natürlich bekannt, aber ohne Einfluß auf meine Behauptungen in Verbindung mit dem ursprünglichen klaren Patente des Dreyfus. Es scheint, daß Ihr Berichterstatter entweder unzureichende Kenntnisse betreffs der springenden Punkte der Dreyfus-Patente hat, besonders was die wahre und die Pseudo-Viskosität anbelangt, oder er glaubt, berechtigt zu sein, durch irreführende Angaben die Wahrheit zu verdrehen?

Die zahlreichen und verwickelten Dreyfus-Patente können nicht durch eine zufällige Prüfung und überflüssige Untersuchung verkleinert werden. Sie enthalten vieles, was nicht neu ist, denn selten sind Patente mit solcher Klarheit abgefaßt. Ich habe mich zwei Jahre im Laboratorium und in Versuchsbetrieben mit den besonderen Feinheiten der Dreyfus-Patente beschäftigt und bin mit ihnen sowohl im einzelnen wie im ganzen vertraut. Miles, dem Ihr Berichterstatter in erster Linie und auch verdientermaßen Glauben schenkte, hat sich monatelang mit der eingehenden experimentellen Prüfung dieser Patente beschäftigt und sagt in seinem Gutachten vom 8. 3. 1919 unter anderem:

„Ich habe Versuche zur Herstellung von Zelluloseazetat nach Ihren (Dreyfus-)Patenten (Amerikan. Patent Nr. 1 217 722, Reissued Nr. 14 338; Brit. Patent Nr. 20 977) angestellt und gefunden, ebenso wie Sie festgestellt haben, daß Ihr Produkt, bevor es der zweiten Behandlung (Hydrolyse) unterworfen wird, in Chloroform unlöslich und löslich in Azeton ist. Das nach meinem Amerikan. Patent Nr. 733 729 erhältliche Produkt ist im Gegensatz zu dem Ihrigen in Chloroform unlöslich und verhält sich gegen Azeton vor der zweiten Behandlung indifferent. Das Zelluloseazetat nach meinem Amerikan. Patent Nr. 838 350, Reissued Nr. 12 637 und Brit. Patent Nr. 79 330, 1909 war dagegen in Chloroform löslich und indifferent gegen Azeton, während das Zelleloseazetat vor der zweiten Behandlung, nach Ihrem Patent, in Chloroform unlöslich war."

Ich behaupte, es gibt niemand in autoritativer Stellung, der die Dreyfus-Patente sinngemäß zu diskutieren und die Neuheit und erheblichen darin zum Ausdruck kommenden Verdienste zu würdigen vermag, wenn er lediglich die gedruckten Anmeldungen durchgelesen hat. Erst dann, wenn die besonderen Gesichtspunkte hervorgehoben und durch eine Versuchsfabrikation unter Beweis gestellt werden, vermag jemand die in diesen Patenten enthaltenen Verdienste zu würdigen.

Es scheint mir aber bei dem Artikel Ihres Berichterstatters nicht der Fall zu sein, daß er die Dreyfus-Patente so eingehend geprüft hat. Er sagt: Die Viskosität des Endproduktes (in den Dreyfus-Patenten) hinge im Grunde von dem Grade der Hydrolyse ab. Dies ist nur zum Teil zutreffend, da die Viskosität des Endprodukts von anderen Faktoren abhängt. Hier wirft er anfängliche Depolymerisation mit teilweiser Hydrolyse durcheinander, oder er ignoriert die angegebene Wirkung, welche die Depolymerisation auf die Viskosität ausübt. Er vernachlässigt die Frage nach den Faktoren, die die Viskosität beherrschen, bevor die Azetylierung die Phase der teilweisen Hydration erreicht.

Ferner behauptet Ihr Berichterstatter, daß der wichtigste von Dreyfus aufgestellte Gesichtspunkt nach meiner Auffassung der ist, daß es Dreyfus gelungen ist, Ester von einer vorher bestimmten Viskosität, Spannungsmöglichkeit und Löslichkeit in gewöhnlichen Lösungsmitteln oder Gemischen solcher, unter gleichzeitiger Herabsetzung der Depolymerisierung des Zellulosemoleküls durch kontrollierbare Faktoren herzustellen. Er sagt ferner, die vor der Ausgabe der Dreyfus-Patente hergestellten Produkte seien in Erwartung dieser Eigenschaften, wie Löslichkeit usw., fabri-

ziert worden. Ihr Berichterstatter hat recht darin, daß sie in der Erwartung dieser Eigenschaften hergestellt wurden; diese Erwartung wurde aber erst durch Dreyfus erfüllt.

Die Beschreibung der Anmeldung F 20963 (von Bayer) und diejenige des Vorgehens von Dreyfus gegen Bayer, welches zu der Zurückweisung des deutschen Patentamtes führte, ist zusammengefaßt in dem Schreiben P.-A. 117547 des Patentamts, und ein jeder, der die Wahrheit kennen lernen will, braucht nur diese Entscheidung des deutschen Patentamts zu lesen. Die neue, aber irreführende Behauptung von Bayer, die dieser in die Anmeldung einzuführen versuchte, war die Unterlage, auf die sich die Entscheidung des Patentamts stützt. Diese von seinem eigenen Patentamt herrührende Entscheidung dürfte für Ihren Berichterstatter unwiderleglich sein. Dreyfus focht in der Zeit von 1912—1914 die meisten wichtigsten Zelluloseazetat-Anmeldungen an und blieb Sieger, und da Dreyfus seine Anmeldungen aus verständlichen Gründen zu Beginn des Krieges (1914) zurückzog, so ist es richtig, wenn Ihr Berichterstatter die Vorteile dieser Tatsache zu nehmen sucht, indem er andeutet, daß sie vom deutschen Patentamt abgelehnt worden seien. Ich bin in der Lage, die Tatsachen durch Details dokumentarisch zu belegen.

Bei Besprechung der Zahl und des Umfanges der Dreyfus-Patente schlägt Ihr Berichterstatter vor, in Beantwortung der Frage, wie weit der Gegenstand dieser Patente intellektuelles Eigentum von Dreyfus ist, dahin zu beantworten, daß dies höchstens von einem Viertel gesagt werde. Ihr Berichterstatter fährt dann fort, an den ausgewählten Beispielen „a bis g (incl.)" zu zeigen, welche Punkte nicht mehr neu sind. Bei jedem der Beispiele ist die Wahrheit auf seiner Seite. Aber welche bedeutenden Erfindungen sind in den etwa 41 Gegenständen dieser Patente niedergelegt, die besonders von mir geprüft, von Ihrem Berichterstatter aber mit Schweigen übergangen worden sind.

Es ist wohl bekannt, daß, obgleich Dutzende von Katalysatoren bei der Azetylierung der Zellulose in Vorschlag gebracht wurden, gegenwärtig der einzige technisch gebrauchte, die Schwefelsäure ist, und ihre Verwendung datiert von den früheren Versuchen von Franchimont (1879) her. Unter „c" führt Ihr Berichterstatter aus, daß die Herstellung des Zelluloseazetates verschiedener Löslichkeiten bereits früher als durch die Dreyfus-Patente bekannt war, aber er bemerkt nicht, daß kein vor Dreyfus hergestelltes Produkt unlöslich in Chloroform und Alkohol-Chloroform, aber löslich in letzterem vor der teilweisen Hydratation ist. Die anderen Punkte „d" bis „g" sind niemals von Dreyfus als seine Erfindungen hingestellt worden.

Ich wiederhole:

Die Patentbeschreibungen des Dreyfus zeigen, daß er der erste war, der die Herstellung von mindestens zwei neuen Zelluloseazetaten von wertvollen technischen Eigenschaften beschrieb, wie ich im Vorstehenden glaube klargestellt zu haben. Er bewies, daß in der in Chloroform unlöslichen Azetylierungsphase zumindest zwei klar definierte Azetylierungsstufen existieren, deren erste in Chloroform und Chloroform-Alkohol unlöslich ist, während die zweite noch unlöslich in Chloroform ist, in Alkohol-Chloroform aber löslich ist. Als Dreyfus zuerst diese technisch wertvollen Produkte mit Schwefelsäure als Katalysator bei Aufrechterhaltung einer Temperatur von 0° oder beträchtlich unter 0° C während des ersten Teiles der Azetylierungsperiode erhielt, wirkte die Schwefelsäure auf die noch nicht azetylierte Zellulose ein. Es tritt keine Depolymerisation der Zellulose ein, da zu gleicher Zeit eine sogenannte Hydration der Zellulose vor oder während des Eintrittes der Azetylgruppen in die letztere erfolgt; aber diese Hydration bei sehr niedriger Temperatur ist nicht zu verwechseln mit der folgenden Hydratation, die künstlich und absichtlich durch Zugabe Hydroxyl enthaltender Körper zu dem Esterifizierbade herbeigeführt wird. Interessant ist die Tatsache in diesem Zusammenhang, daß diese in Chloroform unlöslichen Produkte nach einiger Zeit in gewissem Maße chloroformlöslich werden und hierauf diese Löslichkeit wieder verlieren. Setzt man die Behandlung fort, so gelangt man zu einem in Chloroform unlöslichen Produkt. Es ist interessant, daß die zweite Behandlung so geleitet werden kann, daß das Produkt niemals in Chloroform löslich ist, während die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen auftritt und dann wieder verschwindet.

Ihr Berichterstatter sagt:

„Ein Vergleich der obengenannten Patente mit denen von Dreyfus (von denen er nur vier erwähnt) läßt es so erscheinen, als ob die Dreyfus-Patente im Grunde nur eine Zusammenfassung der früher als die Dreyfus-Patente erteilten Patente sind. Die Ausarbeitung der Ideen in diesen Patenten ist von Dreyfus mit großem Fleiß und seltenem Geschick durchgeführt worden."

Gegen die erste Behauptung obiger Schlußfolgerungen habe ich in dem von Ihrem Berichterstatter kritisierten Artikel Einwände erhoben. Der in dem zweiten Satze enthaltenen Anerkennung stimme ich bei, indem ich damit meinen Tribut den Entdeckungen dieses Erfinders auf dem Gebiete der Zelluloseazetattechnologie zolle.

K.

Referate.

R. O. Herzog, A. Hildesheimer und F. Medicus, Ueber Nitrozelluloselacke. (Ztschft. angew. Chem. 1921, S. 57—60.) Alkoholfeuchte Nitrozellulose liefert nach längerem Durchschütteln oder Durchrühren mit dem Lösungsgemisch einen homogenen, leicht getrübten Lack, dessen Beimischungen sich zu Boden setzen, während die überstehende Lacklösung direkt verwendet werden kann. Als Lösungsmittel verwendet man meist ein Gemisch von mindestens einem tief- und einem hochsiedenden Lösungsmittel, am besten Alkohol in Mischung mit Azeton und Amylazetat. Wenn Alkohol trübe oder opaleszierende Films liefert, nimmt man besser Benzol. Zur klaren Grundlacklösung, die in größerem Vorrat hergestellt wird und deren Gehalt an Trockenwolle bekannt ist, setzt man die bestimmte Menge der geschmeidig machenden Mittel. Das Gießen der Films — wozu vorher der Lack auf eine bestimmte Viskosität eingestellt wird und ohne Luftblasen sein muß — wird im Laboratorium in folgender Weise vorgenommen: Auf eine gut getrocknete, entfettete und schwach talkumierte Glasplatte bringt man eine Menge Lack und läßt die Glasplatte zum Abtropfen einige Stunden schräg stehen, wiederholt dann das Gießen in entgegengesetzter Richtung; nach 12—24 Stunden ist der Film fertig zum Abziehen und hat, wenn der Lack die richtige Viskosität besaß, eine Stärke von etwa $^1/_5$ mm. — Man prüft den Film auf Dehnbarkeit und Zugfestigkeit durch einen kleinen Zerreißapparat, auf Elastizität prüft man mit dem Schlagapparat, auf Kältebeständigkeit durch Knittern des aus einem durch Kältemischung abgekühlten Kasten gebrachten Films, wobei letzterer nicht brechen darf. In Wasser von Zimmertemperatur 24 Stunden gelegt, sollen die Films nicht weiß werden (Wasserbeständigkeit); auch die Falzbarkeit der Filme kommt in Betracht. — Als Weichmachungsmittel werden verwendet: a) Zimtsäureester und einfache Kombinationen; zimtsaures Amyl gibt mit Kollodiumwolle leicht eine homogene, zähflüssige Lösung, während Rizinusöl die Nitrozellulose nur zur Quellung bringt. Im Verhältnis F zu W (Film zu Weichmachungsmittel) 1 : 1,5 ist der Film überaus geschmeidig und bleibt auch in der Kälte noch weich; die Filme mit zimtsaurem Amyl verhalten sich besonders günstig beim Altern in Bezug auf Festigkeit und Dehnbarkeit. Andere Zusätze (wie Palatinol und Aethylxylylsulfon) geben sofort größere Dehnbarkeit, die aber beim Altern abnimmt. Günstig wirkt

auch der Amylester der Methylkumarinsäure. Durch Mischen von zimtsaurem Amyl mit rübölfettsaurem Glykol lassen sich Films von verschiedenen Eigenschaften herstellen je nach Mischungsverhältnis. — b) Salizylsäureester und Kombinationen. Amylsalizylat ist ein wirksames Weichungsmittel, doch verflüchtigt es sich mit der Zeit, wobei die Dehnbarkeit leidet; auch ist die betreffende Lackierung nicht kältebeständig. Auch salizylsaures Glykol wird verwendet. Azetylsalizylsaures Aethyl („Escon") gibt keinen guten Film, dagegen ist eine Mischung von 1 Teil Escon und 1 Teil salizylsaurem Glykol günstig. Phthalsaures Aethyl („Palatinol") gibt überaus geschmeidige Films, die indessen beim Lagern an Dehnbarkeit verlieren. — c) Phosphate werden in der Technik seit längerer Zeit als Weichmachungsmittel verwendet zugleich in der Absicht, die Entflammbarkeit der Nitrozellulose herabzusetzen; sie haben mittlere Wirkung, Dehnbarkeit geht beim Altern zurück. Die Lackierungen mit Triphenylphosphat sind in der Kälte nicht brüchig, dagegen die mit Trikresylphosphat. — d) Fette, Oele und Kombinationen. Meist angewandt für Zaponlack wird Rizinusöl; die damit hergestellten Filme haben sehr gute mechanische Eigenschaften, eine Reißdehnung von rund 110 Prozent und hohe Festigkeit, auch beim Altern; in der Kälte wird aber der Lack steif und stark brüchig, doch bessert sich dies nach mehreren Wochen. Die Zugfestigkeit geht nach 4 Monaten stark zurück. Zusatz von zimtsaurem Amyl gibt bei dem Rizinusölfilm (wie auch beim Kampferfilm) Verbesserung, größere Geschmeidigkeit und Kältebeständigkeit. Rüböl- und rizinusölfettsaures Glykol sind als Weichmachungsmittel dem Rizinusöl etwa gleichwertig, inbezug auf Kältebeständigkeit sogar überlegen. Monoazetin liefert einen dehnbaren, kältebeständigen Film von sehr geringer Festigkeit. — e) Resorzinazetate und Kombinationen. Azetate des Resorzins ergaben sehr dehnbare Films, die aber in der Kälte steif und brüchig wurden. — f) Aether und einfache Kombinationen als Zusatz zur Festigung der Lacke. Diphenyläther gibt einen sehr zähen und festen Film, unangenehm ist der Geruch und Neigung zum Ausschwitzen. Aehnlich sind p-Tolylphenyläther, m-Xylylphenyläther und β-Naphthylamyläther. — g) Sulfone und Kombinationen. Aethylphenylsulfon und Xylylphenylsulfon zeigen große Quellfähigkeit für Nitrozellulose und stark weichmachende Wirkung, die Dehnbarkeit der Lacke geht aber nach 2—4 Monaten stark zurück. Benzol-(Toluol-, Xylol-)sulfonsäure-Methylester übertreffen die Sulfone in mehrfacher Hinsicht. h) Ketone und einfache Kombinationen. Die Bedeutung des Kampferzusatzes zu Nitrozellulose bei der Herstellung von Zelluloid beruht auf seiner Wirkung, ein bei gewöhnlicher Temperatur elastisches und unter Druck plastisches Produkt zu geben. Einer Kollodiumlösung zugesetzt ergibt Kampfer schon im Verhältnis 1:0,5 eines Film, der kaum geschmeidig ist. Durch Zusatz von zimtsaurem Amyl im Verhältnis 1:1 entsteht ein Film, der an Geschmeidigkeit ziemlich gewonnen hat, vor allem in der Kälte weich bleibt und nicht bricht — Andere Ketone = Azetessigester übt gar keinen weichmachenden Einfluß aus, Azetophenon erhöht die Dehnbarkeit fast gar nicht, Benzolazetophenon ergibt eine Dehnbarkeit von rund 100 Prozent und große Zugfestigkeit, Benzolazeton große Dehnbarkeit und geringe Festigkeit. Benzophenon und besonders Dibenzylketon geben gute Resultate. Kombinationen von Benzolazetophenon oder Dibenzylketon mit zimtsaurem Aethyl sind gut. — i) Formanilid und Kombinationen. Formanilid ($C_6H_5N = CHOH$) besitzt ein auffällig großes Weichmachungsvermögen für Nitrozellulose, sogar größer als die des zimtsauren Aethyls; Formanilid hat etwas Neigung, kristallinisch auszublühen. Beim Aufbewahren im Trockenschrank ging die Dehnung des Formanilid-Films in einem Monat von 110 auf 5 Prozent herab, im Schlagapparat trat Rißbildung ein. In Verbindung mit anderen Weichmachungsmitteln eignet sich Formanilid vorzüglich; bei der Kombination mit zimtsaurem Amyl entstehen Films, welche solche mit zimtsaurem Amyl allein an Dehnbarkeit übertreffen. Mit rizinusölfettsaurem Glykol kombiniert gibt Formanilid sehr geschmeidige Films von ziemlich hoher Festigkeit, die auch in der Kälte nicht brüchig werden. Diphenylamin, im Verhältnis 1:0,5 der Nitrozellulose zugesetzt, erhöht die Dehnbarkeit des Films nur wenig, vermindert aber die Brüchigkeit des Lackes. In Verbindung mit zimtsaurem Amyl entsteht ein ganz brauchbarer Film von mäßiger Dehnbarkeit und hoher Festigkeit, der sich jedoch bald gründlich färbt. — k) Kohlenwasserstoffe eignen sich im allgemeinen wenig als Weichmachungsmittel. — l) Kombinationen aus drei oder vier Weichmachungsmitteln. Hiedurch lassen sich die gewünschten mechanischen Eigenschaften wie auch Kältebeständigkeit erzielen. So wurden Kombinationen von zimtsaurem Amyl, fettsaurem Glykol, Palatinol und Xylylphenyläther hergestellt mit Escon, ebenso Kombinationen von 1 Teil β-Naphtylamyläther und 3 Teilen salizylsaurem Glykol und 1 Teil Escon. Die Kombinationen von drei und vier Weichmachungsmitteln geben die Möglichkeit, einzelne Präparate zu strecken oder auch mit weniger geeigneten Stoffen brauchbare Resultate zu erzielen. Die Autoren betonen zum Schluß den starken Einfluß der Konstitution der Zusätze auf die Eigenschaften des Films, besonders auf die Geschmeidigkeit und die Festigkeit. —e.

Dr. Walter Herzog, Ueber ein neues synthetisches Harz aus Benzylanilin. (Oesterr. Chem. Ztg. 1921, S. 16.) Autor hat mit Erfolg die Synthese harzartiger Körper aus sekundären Aminen, als deren eine Komponente die Benzylgruppe figurierte, versucht. Es wurden beispielsweise 9 g Benzylanilin, suspendiert in einer Mischung von 10 g Formaldehyd (40 Prozent), 20 g H_2O und 1 ccm konzentriertem HCl zirka 1 Stunde unter schwachem Rückfluß erhitzt. Nachher wurde von der ziemlich stark nach Benzaldehyd riechenden, überstehenden Flüssigkeit abgegossen und das am Boden befindliche Harz einigemale mit heißem Wasser ausgewaschen, worauf dasselbe bei zirka 110° getrocknet wurde. Man erhält so ein springhartes, bräunlichgelbes, durchsichtiges Harz von kolophoniumähnlicher Beschaffenheit in einer Menge von zirka 8,5 g. — Die schon in der Kälte leicht herstellbaren Lösungen von 25 Prozent in 50er und 90er Benzol, sowie in Trichloräthylen sind gut haltbar und zur Herstellung dauerhafter Lacke recht geeignet. In Terpentinöl ist das Harz nur in der Wärme löslich. —s

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. 332162, Kl. 8c, vom 24. Juli 1918. Johannes Schleu in Hangelar b. Bonn a. Rh. Verfahren und Vorrichtung zum Prägen von Papier, Papiergeweben und Kunststoffen in mehrfarbigen Mustern. Der Zweck der Erfindung ist ein Verfahren, nach welchem Papier, Papiergewebe und Kunststoffe, die entweder mit einem mehrfarbigen Muster bedruckt oder aber in mehrfarbigen Mustern gewebt sind, dem vorhandenen Muster entsprechend geprägt werden können, und zwar wird dies dadurch erreicht, daß das bedruckte Papier bzw. das aus mehrfarbigen Fäden hergestellte Papiergewebe nach vorheriger Erweichung durch Bäder oder Dämpfe und Streckung mit einer dem Muster genau entsprechenden Prägung versehen wird. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Vorrichtung, bei der vor den Prägewalzen eine aus einem Walzenpaar bestehende Papierzuführung vorgesehen ist, deren Walzen so mit den Prägewalzen verbunden sind, daß letztere schneller als die Zufuhrwalzen laufen können, wobei zwischen den beiden Zufuhrwalzen und den Prägewalzen eine Einrichtung angebracht ist, in der eine Behandlung der bedruckten Bahn mit Erweichungsmitteln, wie Dampf oder heißes Wasser erfolgt. Schr.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 329972 vom 11. November 1919. Fritz Scheible in Berlin. Putz-, Polier- und Schleifmittel. Die Erfindung betrifft ein Putz-, Schleif- und Poliermittel, das aus dem bei der Herstellung von reinem Aluminiumoxyd aus Bauxit oder Ton in großen Mengen anfallenden Rotschlamm besteht. Dieser Rotschlamm enthält neben wesentlichen Mengen von Eisenoxyd und Silikaten noch kleine Mengen von kaustischen Alkalien oder Soda, die bei der Verwendung als Poliermittel eine reinigende Wirkung ausüben. Außerdem befindet sich im Rotschlamm noch eine geringe Menge des nicht aufgeschlossenen Bauxits, der infolge seiner hohen spezifischen Härte die Schleiffähigkeit des Rohmaterials günstig beeinflußt. Der anfallende gewaschene Rotschlamm wird durch Trocknen vom Wasser befreit, und da sich bei dieser Gelegenheit der Alkaligehalt in Gestalt eines weißen Anfluges auf der Oberfläche der Masse teilweise auswittert, so muß man durch sehr feines Mahlen und Sichten für die gleichmäßige Verteilung des Alkalis in der Masse Sorge tragen. Der fein gepulverte und gesichtete Rotschlamm bildet ohne weiteren Zusatz und ohne weitere Verarbeitung ein ganz vorzügliches Mittel für Putz-, Schleif- und Polierzwecke, insbesondere für Metalle, da die in der Masse enthaltenen Alkalien reinigend wirken, während die stets vorhandenen restlichen Bestandteile des Bauxits gleichzeitig eine schleifende und polierende Wirkung haben. Man kann auch der Masse geringe Mengen von Fetten oder Oelen zusetzen, die mit dem Alkali, gegebenenfalls beim Erwärmen, eine Seife bilden und dadurch zur Reinigung der zu putzenden Metalloberflächen beitragen. In ähnlicher Weise kann man natürlich auch Alkohol, Erdwachs oder ähnliche Stoffe mit dem trockenen Rotschlammpulver innig vermischen, wodurch eine Putzpaste entsteht. K.

D. R. P. Nr. 333021 vom 18. Februar 1914 (Unionspriorität vom 19. Februar 1913). Max Brenneisen in Bern, Schweiz. Verfahren zur Herstellung einer wetterbeständigen rostverhütenden Anstrichfarbe. Es wurde gefunden, daß man auf einfache Weise zu einer wetter- und wasserbeständigen und vor Rost schützenden Anstrichfarbe gelangt, wenn man Zinkstaub mit Leinölfirnis innig zu einer teigartigen Masse mischt, dieser unter Umrühren Salzsäure zusetzt und dann das Ganze mit Leinölfirnis o. dgl. verdünnt. Man nimmt z. B. 1 kg Zinkstaub, dem man 140 g Leinölfirnis zusetzt, und mischt beides gründlich durcheinander. Zu der so erhaltenen teigartigen Masse gibt man unter beständigem Umrühren 180 g gereinigter, konzentrierter Salzsäure von etwa 20° Bé, setzt das Rühren noch eine Zeitlang fort und verdünnt dann das Ganze, nachdem man es vom ausgeschiedenen Wasser getrennt hat, mit 320 g Leinölfirnis und 100 g Terpentin. Man erhält so eine sofort streichfertige Farbe, welche grau ist. Die Farbe eignet sich besonders gut zum Anstreichen von Eisen, z. B. Maschinenteilen, Baukonstruktionselementen, da sie sehr gut vor Rost schützt. Auch haftet sie so fest an den gestrichenen Gegenständen, daß diese mehrmals gebogen werden können, ohne daß der Anstrich abblättert. Rostige Eisenteile können vor dem Anstreichen z. B. mittels einer Bürste von Rost befreit werden, doch ist dies nur da nötig, wo die Rostschicht sehr dick ist. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß angerostete Eisenteile auch direkt, ohne vorherige Reinigung, mit der Farbe angestrichen werden können, ohne daß die Dauerhaftig-



keit des Anstriches dadurch beeinträchtigt würde. Ferner besitzt die Farbe so gute Deckkraft, daß Holz damit nur einmal gestrichen zu werden braucht, wobei sich noch der weitere Vorteil gezeigt hat, daß so angestrichenes Hols fast nicht entzündbar ist. Infolge des sehr einfachen Herstellungsverfahrens und der Geringwertigkeit der Ausgangsmaterialien ist die neue Anstrichfarbe sehr billig. K.

Oesterr. Patent Nr. 81027. Jens Christian Bennecke in Kristiania. Anstreichfarbe.. Die Farbe besteht aus 40 l gekochtem Leinöl, etwa 40 l Petroleum, etwa 16 kg hellem Harz, etwa 5 kg gebranntem, in Wasser gelöschtem Kalk, etwa 10 kg gelber, in etwa 4 l Wasser aufgelöster Seife, etwa 75 kg Farbe und 5 kg Sikkativ. K.

Oesterr. Patent Nr. 85572. Bakelite-Gesellschaft m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Harz. Phenol wird mit Azetaldehyd in Gegenwart so geringer Mengen von Kondensationsmitteln aufeinander zur Einwirkung gebracht, daß das Produkt nicht unlöslich ist. Das Harz ist hell gefärbt und in Spiritus und Benzol löslich. Durch Erhitzen mit Formaldehyd wird es unlöslich und unschmelzbar. K.

Schweizer. Patent Nr. 84608. Robert Berry in Zürich. Verfahren zur Herstellung eines Anstrichmittels zur Wiederverwendbarmachung von getragenen Strohhüten. Man mischt eine mit einem flüssigen Bindemittel angerührte weiße Deckfarbe mit Orangerot, Chromgelb und braunem Ocker. K.

Schweizer. Patent Nr. 84770. Simon de Vries in Zürich. Grundierfarbe für poröse Gegenstände. Die Grundierfarbe besteht aus Kreide, Zinkstaub, Leim, Wasserglas und Oel. K.

Schweizer. Patent Nr. 85868. Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H. und Dr. Hermann Oehme in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Zelluloseestern, Harzen, Oelen u. dgl. Als Lösungsmittel wird β-Chloräthylessigester verwendet. K.

Schweizer. Patent Nr. 86197. Hermann Freudenberg in Copitz (Sachsen). Deckanstrich, durch welchen das Ueberstreichen alten Oelfarbenanstriches mit Oelfarbe ohne Firnissen oder Abkratzen gestattet wird. Auf den alten Anstrich wird ein Gemisch von Kalk, Salz, Gips und Wasser aufgebracht, worauf nach dem Abtrocknen neuer Oelfarbanstrich ohne weiteres aufgebracht werden kann. K.

Schweizer. Patent Nr. 86198. Shingo Kuroki und Mitsohiku Nakayama in Tokio. Verfahren zur Herstellung einer wasserbeständigen Anstrichmasse. Zunächst wird aus Weizenmehl gereinigter Kleber hergestellt, dieser erwärmt und der dadurch eingeleitete Gärungsvorgang so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse in einen zur leichten Mischung mit Wasser und Oel geeigneten Zustand übergegangen ist, worauf diese Masse mit Kampferöl und Formalin vermischt wird. K.

Schweizer. Patent Nr. 86307, Zusatz zum Patent Nr. 86307. Flackes A./S. in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung eines dickflüssigen Anstrichmittels in Emulsionsform. Man stellt zunächst eine verhältnismäßig dünnflüssige Emulsion her und dickt diese dann durch nachträgliche Entziehung von Wasser ein. K.

Schmiermittel (Patentklasse 23).

D. R. P. Nr. 332909 vom 25. Juli 1919. Peter Friesenhahn in Berlin-Grunewald. Schmiermittelersatz. Es wurde gefunden, daß die verhältnismäßig leicht herzustellenden hydrierten Phenole und ihre Umwandlungsprodukte, d. h. das Zyklohexanon und seine Homologen, sowie die Zyklohexanole und ihre Ester, für sich oder im Gemisch mit anderen tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Schmiermitteln Produkte darstellen, die allen Anforderungen in vollkommener Weise entsprechen So besitzt beispielsweise das durch Hydrierung von Reinphenol erhaltene Zyklohexanol eine Viskosität von 3,5 Englergraden, ein spezifisches Gewicht von 0,945 und einen Siedepunkt von etwa 160°. Es ist harz- und säurefrei und vermischt sich ohne weiteres mit Fetten, fetten Oelen, Mineralölen, Kohlenwasserstoffen u. dgl. Besonders in der Mischung mit anderen viskosen Oelen kann es zur Schmierung feiner Werkzeugmaschinen, Nähmaschinen, Uhren, Präzisionsapparaten usw. benutzt werden. Vermischt mit hochmolekularen Fetten, Wachsen u. dgl., kann es aber auch zur Herstellung konsistenter Maschinenfette und in Verbindung mit Seifen, Türkischrotölen o dgl. als Bohröl oder Bohrfett Verwendung finden. Beispielsweise erhält man ein gutes konsistentes Maschinenfett, wenn man 200 Teile Zyklohexanol, 50 Teile Rüböl, 70 Teile Leinöl und 25 Teile Kalk in der an sich bekannten Weise verarbeitet; ein gutes Bohröl, wenn man 160 Gewichtsteile Zyklohexanol, an dessen Stelle auch die übrigen obengenannten Verbindungen verwandt werden können, 30 Gewichtsteile eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffes und 25 Gewichtsteile Olein mit Natronlauge von 32° Bé oder einer wässerigen Ammoniaklösung vom spezifischen Gewicht 0,910 neutralisiert. K.

Schweizer. Patent Nr. 85870. Reinhard Mannesmann in Remscheid-Bliedinghausen Verfahren zur Herstellung einer Kunstmasse aus Teerölen und Formaldehyd. Eine organische Halogenverbindung (Tetrachlorkohlenstoff, Azetylbromid, Aethylchlorid, Benzylbromid, Benzylchlorid, Bromoform, Chloral, Chloralhydrat, Chloroform, Aethyljodid) wird dem am Rückflußkühler zu kochenden Gemisch aus Teeröl (Kresol) und Formaldehyd zugesetzt. K.

Papier und Pappe (Klasse 55).

D. R. P. Nr. 332866 vom 13. Juni 1919. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser in Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von Ledrersatz. Dieser Ledrersatz besteht einerseits aus einem wasserunlöslichen naphthensauren Metallsalz, das zweckmäßig auf eine Temperatur von 250 bis 260° erhitzt worden ist, und anderseits aus Zelluloseester oder einer Mischung von Zelluloseester und Naphthensäureester, welchen geeignete Füllstoffe hinzugefügt werden können. Die naphthensauren Metallsalze besitzen eine klebrige Beschaffenheit und verhalten sich ähnlich wie oxydiertes Leinöl. Diese Eigenschaften werden völlig verändert, sobald ein naphthensaures Salz mit einem Gemisch von Zelluloseester zusammenkommt. Es entsteht dann ein fester, biegsamer Körper, der um so geschmeidiger wird, je größer der Zusatz an naphthensaurem Ester ist. Es kann sowohl Nitrozellulose als auch Azetylzellulose Verwendung finden, die mit einem Ester der Naphthensäure gemischt ist, beispielsweise unter Verwendung von Glyzerin, Glykol, Mannit usw. Geeignet sind alle beliebigen Metallsalze der Naphthensäure, wie diejenigen des Aluminiums, Chroms, Eisens, Kobalts usw., insbesondere hat sich naphthensaures Aluminium-Magnesium als vorteilhaft erwiesen. Bei der Anfertigung von Sohlenleder verfährt man beispielsweise so, daß man 100 kg in Amylazetat gelöste Nitrozellulose mit 15 Prozent Kollodiumgehalt mit 15 kg Naphthensäureglyzerinester mischt und hierzu 50 kg naphthensaures Aluminium-Magnesium ebenfalls ohne Erwärmen hinzufügt. Nachdem die Menge gut durchgearbeitet ist, vermischt man sie innig mit 40 kg Seesand, walzt die Masse alsdann aus und verdunstet das Lösungsmittel. Bei der Herstellung von Ledrersatz, der für Treibriemen, Schuhoberleder u. dgl. Verwendung finden soll, kann man zweckmäßig Fasern oder Haare als Füllmittel in die Masse hineinarbeiten, ebenso läßt sich ihre Festigkeit durch Einbetten von Geweben in dieselbe erhöhen. K.

Schweizer. Patent Nr. 83685. Joseph Foltzer in Riedikon bei Uster (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Man trägt zwischen dünne Fließlagen eine Bindemasse (Kleb-, Leimmittel, Zelluloselösungen [Viskose] usw.) sowie weichmachende und hygroskopische Produkte (ölhaltige Stoffe und Chlormagnesium) auf, wobei alle Fasern von der Bindemasse berührt werden. Mit dieser Imprägnation wird auch eine Verfilzung der Fasern durch ein Gebläse vorgenommen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Kampferindustrie in Japan. Die Bemühungen der japanischen Kampfer-Monopol-Verwaltung, eine Erhöhung der Produktion zu erreichen, haben dazu geführt, daß diese im Jahre 1919 auf nahezu 6,7 Mill. lbs. stieg, wovon auf Formosa ungefähr 5,7 Mill. lbs. entfielen. Die Gesamtziffer bedeutet zwar eine Verdoppelung gegenüber dem Vorjahre, bleibt aber um 20 v. H. hinter der Höchstproduktion von 1916 zurück. Mit Rücksicht auf die Notwendigkeit, den Bedarf der schnell entwickelten japanischen Zelluloid-Industrie zu decken, stand zur Ausfuhr nur eine beschränkte Menge zur Verfügung. So entfiel auf die Vereinigten Staaten im Jahre 1919 ein Kontingent von nur 1,42 Mill. lbs., gegenüber einer Ausfuhr von etwa 2,5 Mill. lbs. jährlich vor dem Kriege.

Technische Notizen.

Kitt für Meerschaum. Amerikanischer Trippel, Specksteinpulver und Natronwasserglas zu einem Brei angerührt, gibt ein vorzügliches Bindemittel für Meerschaumwaren, wenn insbesondere die Füllstoffe in feinstem Mehlstaubpulver angewendet werden. Anderseits kann man sich ein vorzügliches Bindemittel für Meerschaumwaren herstellen, indem man Meerschaumabfall feinst zerkleinert und das Pulver mit einem Phenolharzlacke zu einem zweckentsprechenden Klebstoffe verrührt.

Härtung von Machéwaren. Praktische Untersuchungen haben gezeigt, daß Machéwaren, wenn sie anstatt mit den üblichen Füllstoffen wie Schiefermehl usw. mit frisch gebranntem Magnesit in feinster Staubform versetzt, und nachher mit Chlormagnesium getrocknet werden, eine bedeutende Härte und Widerstandsfähigkeit annehmen, so daß dann äußerst scharfe Prägungen und sogar feine Polituren erreicht werden. Das Mischverhältnis dabei ist etwa folgendes: 30 Teile Machémasse, 20 Teile Magnesitmehl. Durch Trocknung der Masse je nach der Dicke und Form des Gegenstandes ½—1 Stunde erfolgt die Härtung.

Ein neues Verfahren, Harzlacke und Leinöl mittels Ozon zu bleichen. Die zu bleichenden Harzlacke, Harzmassen oder Verbindungen werden in flachen Kästen mit Ozon in Berührung gebracht und zwar derart, daß man mit Ozon möglichst reich beladene Luft darüber wegstreichen läßt oder auch diese durch die zu bleichende Flüssigkeit hindurchsaugt und die so behandelten Lacke bezw. das Leinöl einige Tage der Luft und dem Lichte aussetzt. Terpentinöl und Leinöl nehmen dabei so viel Sauerstoff auf, daß sie nachher bei der freien Berührung mit Luft in kurzer Zeit verharzen. Es dient also dabei gewissermaßen das Ozon als Sikkativ.

Zur Herstellung von Kunststeinmassen für Industriegegenstände. Verwendet man eine Mischung einer wässerigen Chlorwasserstoffsäure mit gebranntem Magnesit, so entsteht eine dauerhafte und feste Steinmasse, welche sich in Formen ausgießen und zu beliebigen

Industrieartikeln, selbst Knöpfen und kleinen Massenartikeln, wie Perlen verwenden läßt. Je nach der Art der gewünschten Zusammensetzung der Masse kann man diese auch durch Erd- oder Metallfarben veredeln. Nach dem Ausgießen in die Formen nehmen die Artikel nach Ablauf einiger Stunden eine steinharte Form an und können dann in beliebiger Weise weiter verarbeitet und dekoriert werden.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

22h, 1. K. 65066. John Robert Köhler, Stockholm. Verfahren zur Herstellung eines Schellackersatzes. 23. XI. 17. Schweden 23. X. 17.

22h, 5. G. 49553. Dr. Otto Gerngroß, Berlin-Grunewald. Verfahren zur Herstellung eines Fixiermittels. 5. XI. 19.

8l, 1. R. 49254. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von Linoleum, Linkrusta, Kunstleder. 20. VI. 19.

22i, 4. H. 76754. Heinrich Hiltner, Nürnberg. Verfahren zur Herstellung eines Kleb- und Imprägnierstoffes. 11. IV. 19.

22h, 4. B. 90474. Bernhard Baumeister, Münster i. W. Verfahren zur Herstellung von fetten Zelluloseesterlacken. 21. VIII. 19.

Erteilungen:

23a, 3. Sch. 53995. Dr. V. Schwarzkopf, Bremen. Verfahren zur Reinigung von Oelen und Fetten mit Bleicherden. 25. X. 18.

8a, 28. 334352 Mittelrheinische Teerprodukten- und Dachpappefabrik A. W. Andernach. Verfahren zur Herstellung getränkter Wellpappen durch Eintauchen der unter Einrollen von porösen Zwischenlagen gebildeten Papprollen. 22. VII. 19.

22g, 14. 334075. Dr. W. Köhl, Saarbrücken. Herstellung von Putz-, Polier- und Reinigungsmitteln. 5. III. 18.

23b, 3. 334155. Dr. Franz Fischer, Mülheim, Ruhr. Verfahren zur Verseifung von Montanwachs unter gleichzeitiger Bleichung. 18. III. 19.

12a, 2. A. 32776. Aktiebolaget Indunstare, Göteborg, Schweden. Vorrichtung zum Eintrocknen von Lösungen. 5. I. 20.

12q, 16. 334710. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung harzartiger Kondensationsprodukte; Zus. z. Pat. Nr. 332391. 5. X. 18.

22h, 2. 334761. Peter Friesenhahn, Berlin-Grunewald. Verfahren zur Herstellung flüssiger Trockenstoffe (Sikkative) und Bindemittel für Lacke und Anstrichfarben. 25. VII. 19.

28a, 9. 334720. Adolf G. Cl. Jacobsen, Berlin-Friedrichsfelde. Imprägnier- und Schmierverfahren für Leder aller Art. 20. VIII. 19.

39b, 10. I. 17785. Internationale Galalith Gesellschaft Hoff & Co., Harburg a. Elbe. Verfahren zur Herstellung gleichmäßig marmorierter Kunsthornmassen aus Kasein. 2. VI. 16.

12o, 12. 299782 „K". Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Essigsäure. Verlängert nach Maßgabe des § 1 des Gesetzes, betr. eine verlängerte Schutzdauer bei Patenten und Gebrauchsmustern usw. vom 27. April 1920. 27. I. 16.

12o, 12. 334554. Société Chimique des Usines du Rhône Anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, Paris. Verfahren zur Darstellung von Aethylidendiazetat. 24. IV. 17. Frankreich 9. XII. 16.

38h, 2. 334307. Hans Wiedemann, Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zur Wiedergewinnung der in imprägniertem Holz enthaltenen Konservierungsmittel 16. XI. 19.

Gebrauchsmuster:

12a. 764658. Albert Schwarzenau, Berlin. Vakuumkondensator zur Kondensation flüchtiger Flüssigkeiten. 20. X. 20.

12a. 764659. Albert Schwarzenau, Berlin. Vakuumkondensator zur Kondensation flüchtiger Flüssigkeiten. 20. X. 20.

39a. 764238. Fr. Lindemann, Schleufingen i. Th. Vulkanisierapparat. 17. XII. 20.

8k. 764951. Zellon-Laboratorium Dr. Arthur Eichengrün, Charlottenburg. Wasserdichtes Gewebe. 10. VIII. 18.

Oesterreich.

Aufgebote.

22e. A. 962—16 Otto Röhm, Fabrikbesitzer, Darmstadt. Verfahren der Verarbeitung von Leimleder zu Leim o. dgl.: Man unterwirft die betreffenden tierischen Abfälle vor dem Verkochen der Einwirkung von Enzymen der Bauchspeicheldrüse oder ähnlichen eiweißspaltenden Enzymen. Ang. 3. III. 16 (Deutsches Reich).

23c. A. 4792—18 Karl Suchy, Ingenieur, Wien. Verfahren zur Herstellung von dauernd haltbaren, wässerigen Lösungen bezw. Emulsionen beliebiger Konzentration aus Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten: Die Verseifung des Emulsionsträgers in der Lösung erfolgt mit der zunächst nur in geringer Menge zugegebenen zu emulgierenden Flüssigkeit bei Anwesenheit einer so großen Wassermenge, bezw. mit Laugen von so großer Verdünnung unter Schütteln und Rühren, daß der Wasserüberschuß ausreicht, um die gebildete Harzseife dauernd in Lösung zu erhalten, während die Anreicherung der derart gebildeten Emulsion mit der zu emulgierenden Flüssigkeit auf die gewünschte Konzentration erst später bewirkt wird. Ang. 22. VIII. 18.

55c. A. 3623—19 Köln-Rottweil A.-G., Berlin. Verfahren zur Behandlung von Holz oder zellstoffartigen Stoffen zwecks Gewinnung von Zellulose und künstlichem Harz, Lack, Asphalt u. dgl.: Man erhitzt das Ausgangsmaterial in an sich bekannter Weise mit Phenol, bezw. Verbindungen von phenolartigem Charakter, jedoch unter Zusatz eines Katalysators. Ang. 6. X. 19.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin). Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. **O. Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. **W. Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von **Dr. Richard** Escales. (München)

1. Aprilheft 1921	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen österr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26.	11. Jahrg. Nr. 7

INHALT:

Ueber Verfestigen von Oelen.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Berlin-Wilmersdorf.

Kürzlich konnte an dieser Stelle gezeigt werden, daß es für die Verdickung von Oelen viel zweckmäßiger ist, Metalloxyd anstelle der in der deutschen Patentschrift Nr. 201 966 vorgeschlagenen Metallpulver anzuwenden. Für vorstehenden Zweck sind Oele, die durch Einblasen von Luft usw. schon voroxydiert sind, vorzüglich geeignet, da sie zur Verfestigung erstens einmal einen bedeutend geringeren Zusatz von Metalloxyd benötigen und zweitens dazu kürzere Zeit beanspruchen, als nicht vorbehandelte Oele. Es liegt dies hauptsächlich daran, weil oxydierte Oele überaus leicht polymerisieren und dadurch fest werden. Bei der Linoleumzementbereitung aus Linoxyn und Harzen z. B. aus 800 kg Linoxyn, 150 kg Kolophonium und 50 kg Kaurikopal erfolgt das Garwerden der Masse auch durch Polymerisation, was man ganz besonders leicht und gut bei der Verarbeitung von schnelloxydiertem Leinöl beobachten kann, da dieses mit den Harzen sich häufig verflüssigt und dann im Kocher mehrere Stunden durchgearbeitet werden muß, bis plötzlich Gerinnung eintritt, womit der Kochprozeß beendet ist. Bei Linoxyn, welches nach dem Tücherverfahren gewonnen ist, vollzieht sich der gleiche Vorgang, doch ist er weniger leicht zu erkennen, da das oxydierte Oel meistens nur erweicht, aber nicht schmilzt. Es ist nun sicherlich nicht überflüssig, nachzuforschen, inwieweit man bereits früher durch Einwirkenlassen von Metalloxyden auf Oele ähnliche Zwecke verfolgt hat. Da ist namentlich der Kalk, welcher sich förmlich aufdrängte und demgemäß auch viel verwendet worden ist. Geschichtlich reicht also die in Rede stehende Arbeitsweise schon ziemlich weit zurück, worauf übrigens bereits J. Hertkon hingewiesen hat (Chemikerztg. XXVII, 856—58 [1903]). Er hatte sich nämlich ein Verfahren zum Oxydieren von Leinöl usw. laut deutscher Patentschrift Nr. 100 917 schützen lassen, nach welchem in einer angewärmten Trommel das Oel gleich in Mischung mit Korkmehl, Erdfarben u. s. f. durch tüchtiges Durchpeitschen mit Luft behandelt wird. Um einer Selbstentzündung der mit Oel durchtränkten Linoleummasse vorzubeugen, wird diese mit wechselnden Mengen von Erdalkaliseifen versetzt. Linoleum erhält dadurch laut Hertkorn eine gewisse Härte und sammetartige Glätte neben lederartiger Geschmeidigkeit und unerreichter Zähigkeit. Die Besorgnis einer Selbstentzündung ist unzweifelhaft recht begründet, was um so unangenehmer ist, weil man die Mengeu an Korkmehl, Erdfarben usw. nur in beschränktem Maße variieren kann, da man der Rezeptur wegen an bestimmte Verhältnisse gebunden ist. Wenn nun Hertkorn aber E. J. W. Parnurott (brit. Patent Nr. 2057/1871), den Erfinder des Schwarzöls anführt und sagt, dieser hätte sich zum Verfestigen des Leinöles des Kalkes bedient, dann irrt er doch, da in der Patentschrift kein derartiger Zusatz erwähnt wird und auch Hugo Fischer (Geschichte, Eigenschaften und Fabrikation des Linoleums 1888, S. 40—41) keinen Hinweis darauf gibt. Bei der Schwarzölfabrikation (Kunstst. I, 47/51 [1911]) wird meiner Erfahrung nach kaum jemals Kalk zum Oel gegeben. Höchstens werden mitunter beim Mischen der hieraus zu fertigenden Linoleummasse unbedeutende Kalkmengen mitverknetet. Es gibt aber doch ein Verfahren von J. Charles und C. Taylor aus dem Jahre 1871 (brit. Patent Nr. 1738), nach welchem Leinölfirnis oder anderes trocknendes Oel mit Kalk und Trockenmitteln gekocht wird, um daraus dann einen Fußbodenbelag herzustellen. W. N. Blakeman versuchte 1893 trocknende Oele durch Vermischen und Erhitzen mit Tonseife zu verdicken. (D. R. P. Nr. 72389). Bei den Schnelloxydationsverfahren, die mit Kreidezuschlägen in Höhe von 5—10 Proz. arbeiten, entstehen reichliche Mengen an Kalksalzen, welche an der Verdickung des Oeles einen starken Anteil haben. Die Arbeitsweise von J. und Ch. Bedford (brit. Patent Nr. 7742/1893), von der W. F. Reid (Journ. Soc. Chem. XV, 75—79 [1896] freilich etwas voreilig und übereifrig meint, sie sei die einzige, die sich bewährt habe, da sie in 6 Stunden festes Oel liefere, eine Zeitspanne, die sich aber auf 24 Stunden verlängere, falls man eine helle Farbe wünsche, ist als erstes derartiges Schnelloxydationsverfahren zu nennen. Ich vermag dazu zu sagen, daß die Oxydationsdauer

gewöhnlich auf 18—21 Stunden zu bemessen ist. Bekanntlich hat F. Walton eine ähnliche Arbeitsweise angegeben (brit. Patent Nr. 7126/1894 und D. R. P. Nr. 83584), doch soll er dabei nur das Verfahren der Bedfords in abgeänderter Form nachgeahmt haben. Ich entnehme über diesen interessanten Streitpunkt meiner noch unveröffentlichten Geschichte des Linoleums folgendes: „Da es etwa vier Monate dauert, bis die Baumwollbahnen in den Oxydationshäusern mit einer zureichend dicken Schicht Linoxyn überkleidet sind, machte sich bald das Bestreben bemerkbar, den Verlauf des Prozesses möglichst abzukürzen. Während nun Walton sich mit dem Problem unablässig beschäftigte, sollte es den Brüdern James und Charles Bedford beschieden sein, vor ihm das ersehnte Ziel zu erreichen, jedoch war ihnen ihre Erfindung nicht etwa als eine reife Frucht in den Schoß gefallen, sondern sie war das Ergebnis langwieriger Bemühungen. Im Jahre 1886 waren die Brüder Cl. und L. G. Brin behufs Verwertung des von ihnen im großen Maßstabe technisch nach ihren Methoden aus der Luft gewonnenen Sauerstoffs auf den Gedanken gekommen, für Anstrich- und Lackzwecke Leinöl damit zu oxydieren (brit. Patent Nr. 12652/1886). Diesen Prozeß verkauften sie zusammen mit anderen Verfahren der Brins Oxygen Company in London. Die Firma Wood u. Bedford, deren Teilhaber die Gebr. Bedford waren, erwarb nun von der Brins Oxygen Company eine Lizenz zur Herstellung von Sauerstoff nach deren Verfahren und baute in Leeds eine größere Anlage, die jedoch mehr Sauerstoff hergab, als für die ins Auge gefaßten Zwecke verbraucht werden konnte. Daher sollte auf das Patent der Leinölbehandlung mit Sauerstoff von A. und L. Brin zurückgegriffen werden und man wandte sich, um die Erlaubnis dazu zu erhalten, an die Brins Oxygen Company, mußte aber mit Verwunderung hören, daß niemand die gebleichten und verdickten Oele hatte kaufen wollen und man also vor einem vollkommenen geschäftlichen Mißerfolge stand. Als Maleröle konnten diese Oele nicht mit dem gewöhnlichen gekochten Leinöle in Wettbewerb treten und bei der Lackfabrikation hatten sie die sehr unangenehme Eigenschaft, eine stark dunkle Farbe anzunehmen. Es mußte also ein ganz neues Absatzgebiet für die oxydierten Oele gefunden werden und in dieser Notlage setzten die Bedfords ihre Hoffnungen auf die Linoleumindustrie, deren Arbeitsmethoden sie gründlich studierten, und hatten bald, da sie nun mit allen Anforderungen bekannt waren, die große Genugtuung, mit ihren Bestrebungen Erfolg zu haben. Da sie bald inne wurden, daß mit Luft zum gleichen Ziele zu gelangen sei, ließen sie von nun an den Sauerstoff bei Seite und legten ihre Erfahrungen, um sich den gesetzlichen Schutz zu sichern, in einer Patentschrift (brit. Patent Nr. 7742/1893) nieder. Da ihr Verfahren nicht mehr an das Vorhandensein einer Sauerstoffgewinnungsanlage gebunden war, wurde es ihnen sehr erleichtert, aus dieser bedeutenden Vereinfachung Vorteile zu ziehen. Sie haben daher in der Tat vielen Linoleumfabriken derartige Einrichtungen geliefert. Ihre Methode ist mit wenigen Worten beschrieben. Sie füllen das rohe Leinöl in eine liegende, heizbare und mit einem Rührwerk ausgestattete Trommel, geben Trockenmittel und Kreide dazu und halten unter Einblasen eines Luftstromes die Maschine so lange im Gang, bis eine herausgenommene Probe zu einer dicken, zähen Masse erstarrt, deren Farbe je nach der dabei angewandten Temperatur von hellgelb bis zu dunkelbraun wechselt.

Im Verlaufe der Zeit von 1885—90 lernte nun Walton den Brinoxydationsprozeß auf den Brins Oxygenwerken in London praktisch kennen und hatte Gelegenheit, dessen Durchführung mit eigenen Augen zu sehen. Er selbst erschien jedenfalls 1890 mit der Idee (brit. Patent Nr. 12000/1890) auf dem Plan, durch Einpressen von Luft mit einer Spannung von 5—10 Atmosphären unter gleichzeitigem starken Durchrühren mit durchbrochenen Blechen und ähnlichen Hilfsmitteln bei 38° C das Leinöl in das Linoxyn umzuwandeln. Doch benötigte er noch einen längeren Zeitraum, wahrscheinlich um zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, ehe er 1894 sein neues Oxydationssystem (brit. Patent Nr. 7126/1894) soweit vervollkommnet hat, daß es allen Anforderungen entsprach. Da Walton hierbei nun in gewisser Weise in die Rechte der Bedfords eingriff, so trugen die letzteren sich längere Zeit mit dem Gedanken, ihn wegen Patentverletzung zu verklagen, standen jedoch schließlich von ihrem Vorhaben ab und überließen Walton seinem Schicksal; denn erstens einmal scheuten sie die gerade in England recht hohen Gerichtskosten und zweitens mußten sie die Möglichkeit in Erwägung ziehen, vielleicht im Hinblick auf Waltons frühere Bestrebungen (brit. Patent Nr. 12000/1890) mit ihren Ansprüchen nicht durchzudringen, indem sie fürchteten, das Gericht könnte sich zu der Ansicht bekennen, reiner Sauerstoff und Luft, d. h. Sauerstoff mit Stickstoff gemengt, seien in ihrer Wirkung verschiedene Dinge. Schließlich wollten sie ja Geld verdienen, hinter welchem Motiv ihre Wünsche auf etwaigen späteren Ruhm zurücktreten mußten." Um nun in der Schilderung der Arten des Verdickens von Oelen fortzufahren, soll L. E. Andès erwähnt werden, welcher durch Erhitzen von Leinöl mit 5 Proz. Kalk zu festen Produkten kam (Farbenztg. XI, Nr. 10 und Chem. Rev. XIII, 17 [1906]), jedoch daraus kein Linoleum hergestellt hat. Im Jahre 1908 untersuchten A. Künkler und H. Schwedhelm das Verhalten der Fette und fetten Oele zu kohlensaurem Kalk und stellten fest: Der kohlensaure Kalk wirkt schon bei normalem Druck und normalen Temperaturverhältnissen unter Kohlensäureentwicklung auf flüssige Fettstoffe ein und zwar energisch auf Fettsäuren, langsam auf Glyzeride, bei steigender Temperatur auch auf die festen Fettsubstanzen unter Bildung der Kalksalze (Seifensiederztg. XXXV, 165 [1908]). Bekannt ist ja ferner die Herstellung der konsistenten Fette, zu welchem Zwecke unter Beihilfe von Wasser Oele mit gelöschtem Kalk verseift und dann unter Zugabe von Vaseline, Schmieröl und sonstigen Stoffen Starrschmieren erzeugt werden (H. Krätzer, Fabrikation der Wagenfette 1906). Nach dem Wasserzug (D. R. P. Nr. 156999/1902) wird Rizinusöl in ein trockenes Pulver verwandelt, indem gleiche Teile Oel und Magnesia mit Wasser solange erwärmt werden, bis das letztere verdunstet ist. K. Halyera (Chemikerzeitung XXXI, 845 [1907] zeigte dann, daß nach dem Knorreschen Verfahren zum Härten von Oelsäure vermittelst Formaldehyd und Zinkstaub (D. R. P. Nr. 172690) keine feste und gesättigte Fettsäure entsteht, sondern daß das feste Reaktionsprodukt lediglich eine Lösung von Zinkseife in Oelsäure darstellt. Die Gewinnung fester Körper durch Zusatz von Metalloxyden oder den diesen entsprechenden Seifen zu flüssigen Fettsäuren kann ich bestätigen. Schließlich ist noch folgendes zu bemerken. Die von Hertkorn aufgestellte Behauptung (Chemikerzeitung XXVII, 856), die Kalkseifen bewirkten eine Polymerisation des Oeles oder auch nur eine Beschleunigung derselben, ist noch unbewiesen und bedarf, da zweifelhaft, der Stütze durch neue Versuche. Da nämlich, wie schon oben bemerkt, die oxydierten Oele sich mit Leichtigkeit polymerisieren, so können sie hier nicht zum Beweis herangezogen werden, sondern es müssen dazu Oele benutzt werden, welche noch gar keinen Sauerstoff aufgenommen haben. Außerdem ist die Verdickung zu berücksichtigen, welche an und für sich durch die Anwesenheit der Metallseifen hervorgerufen wird.



Kunstmassen für Kinderspielwaren.

Von E. J. Fischer.

(Schluß.)

Wie die Zellulose, so eignet sich auch die Stärke ganz besonders zur Herstellung von plastischen Kunstmassen, da sie durch geeignete Mittel leicht in Pflanzenleim übergeführt wird, der sich zur Bindung von festen Substanzen ganz vorzüglich eignet. Auf dieser Erkenntnis beruht z. B. das Verfahren zur Erzeugung einer gummiartigen Spielwarenmasse von R. Martin, D.R.P. Nr. 12999. Hiernach wird Stärkemehl mit Zinkoxyd und Weinstein oder Alaunmehl in einem mit der Art des herzustellenden Gegenstandes wechselnden Verhältnis trocken gemengt. Die brauchbaren Mengenverhältnisse bewegen sich zwischen 20 und 100% Zinkoxyd und 5—10% Weinstein oder gebranntem Alaun auf 1 Gewichtsteil Stärkemehl. Wird nun das Gemenge mit einer wässerigen Chlorzinklösung von etwa 42° Bé. angerührt, so entsteht eine teigartige Masse, welche flach gearbeitet, in Streifen zerschnitten und durch Eindrücken in Formen verwendet wird. Die so hergestellten Teile der Gegenstände werden dann miteinander durch Klebemittel vereinigt. Für massive Gegenstände wird der Teig gleich in die zweiteilige Form gebracht und diese zusammengepreßt. Bei Anwendung von 1 Gewichtsteil des Pulvergemenges auf mindestens 2/3 Volumteile der Flüssigkeit wird ein gießbares Gemenge erzielt. Hierbei wird das Pulver in die Flüssigkeit eingerührt, während die Temperatur auf 15° C erhalten wird. Diese kalte Gußmasse wird in die zuvor erwärmte Form gebracht. Der geformte Körper erscheint anfangs spröde und brüchig, wird aber durch Einbringen in ein etwa 50° heißes Wasserbad sofort elastisch und geschmeidig. Als zweckmäßige Zusammensetzung einer druckbaren, teigigen Masse wird folgendes Verhältnis angegeben: Auf 1 Teil Stärke sollen 10—20% Zinkoxyd und 2—4% Weinstein oder gebrannter Alaun genommen werden und zu 0,5 Teilen der Chlorzinklösung von 50—60° Bé. ein Teil des Pulvergemisches unter Anwendung einer zwischen 15 und 30° C liegenden Temperatur. Die Erzeugnisse erhalten hierauf einen matten, abwaschbaren Kollodiumüberzug (Mischung von Kollodium mit einer ätherischen Wachslösung 6:1). An Stelle des Kollodiums wird für geringe Erzeugnisse ein Wasserglasüberzug angewendet. — Eine Masse, die leichter als Holz ist und sich wie dieses schneiden und bearbeiten läßt, stellen F. Schnell und G. W. Mayer nach dem D.R.P. Nr. 186997 dadurch her, daß sie einem dicken Brei von Getreidemehl und Wasser, Pflanzenfasern oder Holzmehl, sowie geringe Mengen von Tierhaaren zusetzen, worauf das Ganze mit kieselsaurem Alkali (Wasserglas) vermischt und nach weiterem Durchkneten in passende Formen gepreßt und getrocknet wird. In der gegenwärtigen Zeit der Not dürfte nach dieser Vorschrift allerdings nicht mehr gearbeitet werden können.

Von den zelluloseesterhaltigen Kunstmassen zu Spielwaren ist der Hauptrepräsentant das schon seit fast 50 Jahren bekannte Zelluloid zu nennen. Seine Vorzüge zur Herstellung von Spielzeug sind hinlänglich bekannt, aber auch seine Nachteile. Zu letzteren zählt hier wohl nur die große Feuergefährlichkeit, wodurch manches Unglück hervorgerufen worden ist. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, sind neuerdings nicht entflammbare Sorten auf den Markt gekommen. Außer Nitrozellulosen werden auch schon öfters die ganz gefahrlosen, nicht entflammbaren Zelluloseazetate sowie Zelluloseformiate auf zelluloidartige Massen verarbeitet, die dem Zelluloid auch in ihren sonstigen Eigenschaften sehr nahe stehen.

Die zur Gruppe der leimhaltigen Kunstmassen gehörigen Massen für Spielwaren sind sehr zahlreich. Sie besitzen im allgemeinen eine ziemliche Festigkeit und Härte, sind aber größtenteils nicht sehr wasser- und wärmebeständig. Eine Masse von größerer Haltbarkeit als das gewöhnliche Papiermaché läßt sich wie folgt gewinnen [3]: Es werden 500 g guter Knochenleim, der vorher 8—12 Stunden in 2 Liter Wasser gequellt wurde, mit sehr fein zerfasertem, ungeleimtem Papier bis zur klaren Lösung gekocht; hierauf wird die Masse durch grobe Leinwand gegossen und mit je 1 kg Sägemehl, rotem Bolus und 2 kg fein gemahlener Schlemmkreide bis zu einer Masse von Kittsubstanz verknetet, die dann in die entsprechende Form gebracht und sodann getrocknet wird. — Nach dem D.R.P. Nr. 12123 stellt H. Ainmüller eine Masse für Billardbälle her, indem er 80 Gewichtsteile Knochengallerte (von russischem Leim) und 10 Gewichtsteile Kölner Leim mit 110 Teilen Wasser aufquellen läßt, im Wasserbade erhitzt und sodann noch 5 Gewichtsteile Schwerspat, 4 Gewichtsteile Kreide und 1 Gewichtsteil gekochtes Leinöl hinzufügt. Die aus der Masse geformten rohen Bälle werden getrocknet, hierauf entsprechend abgedreht, eine Stunde lang in eine Lösung von Aluminiumazetat gelegt, wieder getrocknet und nun wie Elfenbein poliert. — Die „unzerbrechliche“ Formmasse von J. W. Platonoff [4]), welche besonders zur Herstellung von Büsten, Ornamenten und Kinderspielwaren geeignet sein soll, wird gemäß D.R.P. Nr. 11683 aus Leim, Fischleim, Bienen- oder Pflanzenwachs, oder Harz und Glyzerin erzeugt. Eine weiche Masse wird aus 50 Teilen Leim, 25 Teilen Wachs oder Harz und 25 Teilen Glyzerin bereitet; eine Masse von der Härte des Hornes wird aus 50 Gewichtsteilen Leim, 35 Gewichtsteilen Wachs oder Harz und 15 Gewichtsteilen Glyzerin, sowie der erforderlichen Menge eines Metalloxydes (z. B. Zinkoxyd) gewonnen. Das Gemisch wird in Formen aus Metall, Gips oder Holz gegossen. Diese Massen müssen infolge des immerhin nicht unbedeutenden Glyzeringehaltes an der Luft beständig feucht und klebrig bleiben und können Kindern insofern gefährlich werden, als sie der süße Geschmack des Glyzerins zum Lecken an den betreffenden Spielsachen verleiten könnte, wodurch schwere Vergiftungsfälle hervorgerufen werden könnten. Ohne größere Bedenken ließe sich dagegen die nach dem Amerikan. Patent 1199251 von F. E. Eaton gewonnene plastische Masse für Spielwaren nutzbar machen, die durch Mischen von Kalziumkarbonat, Kalziumphosphat und Sand mit Leim erhalten wird. — Eine Masse von den Eigenschaften des Elfenbeins besteht nach Harraß [5]) aus Leim, Zellulose, Alaunlösung und Alabastergips. Zum Gießen werden am besten Metallformen verwendet, welche feste und scharfe Abdrücke liefern. Die Leimlösung wird durch Auflösen von 100 g feinem Leim in 1 kg reinem Brunnenwasser und Filtrieren durch Leinwand hergestellt. Der Zellulosebrei wird durch Verrühren von 50 g möglichst gut gebleichter Zellulose oder Papierstoff mit 3,5 kg frischem Wasser bis zum Entstehen eines ganz gleichmäßigen dicken, faserigen Breies erhalten. Die Alaunlösung wird durch Lösen von 50 g Alaun in 1 kg heißem Wasser und Abkühlen bis auf laue Wärme bereitet. Das Mischen dieser Stoffe miteinander geschieht in einem größeren irdenen Gefäße, indem 200 g Zellulosebrei mit 75 g Leimlösung, 200 g reinem Brunnenwasser und 250 g möglichst feinem Alabastergips innig

[3]) Techn. Rundschau (Berlin. Tagebl.) 1907, 150.

[4]) S. Lehner: Die Imitationen, 3. Aufl., Wien u. Leipzig 1909, 269.

[5]) Höfer l. c., 155.



verrührt werden. Wenn sich der Gips vollständig gelöscht hat und eine gleichmäßige Mischung erzielt worden ist, wird noch 200 g Alaunlösung hinzugefügt und auch diese wieder gut miteinander gemischt. Die fertige Masse wird sodann löffelweise in die vorher mittels eines weichen Pinsels geölten Metallformen eingegossen, die mit eisernen oder hölzernen Rahmen versehen sind. Hierauf wird die Form einige Zeit gerüttelt, damit die Masse sich gleichförmig verteilt und etwaige Luftblasen entweichen; dann bleibt die Form kurze Zeit ruhig stehen, bis die Masse sich zu verdicken beginnt. In diesem Augenblick wird die Form mit einem angefeuchteten Leinwandstück überlegt, darauf eine in den aufgesetzten Rahmen passende Holz- oder Eisenplatte gebracht, die ziemlich doppelt so hoch sein muß als der Rahmen selbst, und nun das Ganze unter einer Presse recht vorsichtig zusammengepreßt, so daß das ablaufende Wasser ganz hell erscheint. Nach genügendem Pressen bleibt die Form mindestens 15 Minuten stehen, worauf der Abdruck mittels eines hölzernen Hammers herausgeklopft wird. Der aus der Form entnommene Abdruck wird nun in ein heißes Wasserbad gebracht, um ihn vom Fett zu befreien, hierauf im Ofen getrocknet und dann in ein siedend heißes Bad von gleichen Teilen Wachs und Stearin gelegt, bis er sich damit vollgesogen hat. Nach dem vollständigen Erkalten wird der Abdruck mit einer weichen, geschliffenen Borstenbürste auf aufgestreutem Federweiß so lange gebürstet, bis der Elfenbeinglanz genügend hervortritt.

Zur Gruppe der kasein- oder albuminhaltigen Kunstmassen zählt als wichtigster Vertreter der genügend bekannte Galalith. Dieses Erzeugnis, das aus dem Kasein der Milch durch Härten mittels Formaldehyd hauptsächlich nach den Patenten D.R.P. Nr. 115 681, Nr. 127 942, Nr. 141 309 und Nr. 147 994 gewonnen wird, unterscheidet sich von dem Zelluloid besonders dadurch, daß es nicht wie dieses bei Annäherung einer Flamme entflammt, sondern durch diese nur verkohlt, ferner dadurch, daß es nicht durchsichtig und auch in nicht so papierdünnen Schichten wie jenes hergestellt werden kann. Außerdem kann Galalith weder durch Erwärmen, noch durch Lösungsmittel plastisch gemacht, daher auch nicht in Formen gepreßt werden. Einen weiteren Uebelstand besitzt ferner der Galalith, indem er beim Liegen in Wasser beträchtliche Mengen davon aufnimmt, dabei aufquillt und käseähnlich weich wird. Von Aether, Alkohol, Benzin, Fetten und Oelen sowie von verdünnten Säuren wird Galalith nicht angegriffen, dagegen leicht von alkalischen Flüssigkeiten, wobei Quellung eintritt. Aus diesen Mitteilungen über die Eigenschaften des Galaliths folgt, daß dieses Material für Kinderspielzeuge, sofern diese nicht längere Zeit mit Wasser in Berührung kommen, im allgemeinen geeignet erscheint. — Kunstmassen von großer Härte und Zähigkeit sind die Kaseinmassen von Lilienthal. Zur Herstellung einer solchen plastischen Masse wird Strontiumoxyd in Verbindung mit Kasein und Marmorpulver oder Kalksteinpulver verwendet. Es werden z. B. 3—4 Gewichtsteile Marmormehl, 1 Gewichtsteil Aetzstrontian und der sechste Teil des Gesamtgewichtes dieser Mischung an Kasein hinzugefügt. Das Gemenge wird durch geeignete Mischvorrichtungen innig miteinander gemischt, worauf die Masse unter hohem Druck in Formen gepreßt wird. — Die Kaseinmasse von W. Grüne, D.R.P. Nr. 50 932 wird erhalten, indem zu einer mit Kasein gesättigten Harz- oder Fettseifenlösung gepulverte Erden, Erdfarben, Kohle oder Faserstoffe mit oder ohne Zusatz von Farbstoffen zugemischt und hierauf noch mit Lösungen von Erdmetall- oder Metallsalzen, welche unlösliche Seifen oder Kaseinverbindungen als unlösliche Niederschläge bilden, versetzt werden. Diese Niederschläge, welche die Füllmasse einhüllen, liefern, in Formen gepreßt, harte und widerstandsfähige Gegenstände. — Die als Kleber bezeichneten Abfallprodukte der Weizen- und Reisstärkefabrikation, auch die Kleber des Rizinussamens und der Lupinen, sollen nach L. Sarason, dem D.R.P. Nr. 188 340 zufolge, auf homogene, plastische, gegen mechanische und chemische Angriffe widerstandsfähige Massen verarbeitet werden, indem die Verbindungen jener Stoffe mit Schwermetallsalzen, z. B. Alaun, oder mit Gerbsäure oder mit Pikrinsäure, mit Formaldehyd behandelt werden.

Wachshaltige Kunstmassen dienen gewöhnlich nur als Ueberzugsmassen bei der Herstellung von Spielzeug, da sie sonst zu weich und leicht deformierbar sind. Eine Ueberzugsmasse für Puppenköpfe besteht z. B. aus 1 Teil Wachs und 3 Teilen Dextrin. Ersteres wird zunächst in einem Gefäße geschmolzen, hierauf das Dextrin hinzugefügt und das Ganze gehörig gemischt.

Massen aus faserhaltigen Stoffen werden zur Erzeugung von Spielwaren öfters benutzt, da die daraus hergestellten Gegenstände durch geringes spezifisches Gewicht, Dauerhaftigkeit und Billigkeit ausgezeichnet sind. Aus Rohfilz, Leim und Harz wird z. B. nach dem D.R.P. Nr. 74 400 von Verch u. Flothow eine besonders für Gefäße geeignete Masse wie folgt hergestellt. Der Rohfilz wird mittels Leim oder Leim und Harz unter Zusatz von Chromalaun gesteift und über oder in Formen geformt, dann wiederholt mit einer Mischung von Gelatine, Zinkweiß, Glyzerin und einer Lösung von Kaliumbichromat überzogen, wobei der letzte Ueberzug einen Zusatz von Wasserglas oder von einer der beabsichtigten Verwendung entsprechenden Farbe erhält. Die Masse wird nun, um die Gelatine unlöslich zu machen, dem Tageslicht ausgesetzt und durch Auftragen einer Oel-, Leim- oder Lackfarbe oder durch Polieren mit Schellackpolitur und Leinölfirnis vollendet. — Eine andere filzartige Kunstmasse gewinnt E. Krusche, D.R.P. Nr. 106 043 durch Ausbreiten einer dünnen Schicht von Zellstoff, Baumwolle oder Jutefaser auf einer Kupferplatte und Uebergießen mit einer Kupferoxydammoniaklösung. Hierdurch löst sich die Zellulose teilweise auf. Durch Uebergießen mit Aetzkali oder Aetznatron wird die gelöste Zellulose als gallertartiges Hydrat ausgefällt und dann unter Anwendung von starkem Druck mit den noch vorhandenen Fasern zu einem gleichmäßigen Stoff zusammengeklebt.

In die letzte Gruppe fallen Kunstmassen, welche Ton, Gips oder Magnesit in hervortretenden Mengen enthalten. Diese Massen sind durch leichte Bildsamkeit, Modellierfähigkeit und Billigkeit ausgezeichnet, während ihre Dauerhaftigkeit indes viel zu wünschen läßt. Die durch das D.R.P. Nr. 13 822 von R. Martin bisher im Schutz gestandene Formmasse für Spielwaren, Gefäße usw. besteht aus einem innigen Gemenge von Ton, Infusorienerde, Wasser und Zellulose, das scharf gepreßt und hierauf in Wasserglaslösung getaucht, dann bei 100° getrocknet und hierauf ein- bis zweimal mit Leimfarbe gestrichen und nach leichtem Abschleifen mit einer Emaillefarbe überzogen wird. — Die gießbare Spielwarenmasse von E. Escher wird bereitet, indem in einem geeigneten Gefäße 50 kg fein gemahlener und geschlemmter Tonschiefer mit 20% Papierbrei aus Lumpen und 30% gebranntem Gips nebst einer ausreichenden Menge Wasser zu einem dickflüssigen Brei gut durchgemischt werden. Dieser wird in geschlossene Formen eingegossen, nachdem die Formen vorher mit fein gemahlenem Schiefer oder Gipspulver ausgestrichen worden



sind. Nach einigen Minuten wird die noch flüssige, überschüssige Masse abgegossen und das Produkt aus der Form herausgenommen. Das Arbeitsstück wird sodann getrocknet und schließlich mit beliebigem Lacken, Farben oder mit Paraffin, Wachs oder Kautschuk überzogen. — Lohsses gießbare plastische Masse Marmorin wird bereitet durch inniges Mischen von gleichen Teilen fein gemahlenem, geschlemmtem und geglühtem Magnesit mit einer Lösung von Magnesiumsulfat vom spezifischen Gewicht 1,19. Die Mischung wird in eingeölte Formen eingegossen, worin sie erkaltet. Die erhaltene Masse besitzt das Aussehen von weißem Marmor und erlangt mit der Zeit große Härte. — Künstliche Steine, die auch für Baukastensteine, Domino usw. geeignet sind, lassen sich nach folgender Vorschrift herstellen: 2 Teile hydraulischer Kalk, der mit einer wässerigen Lösung von Alaun (1 : 15) gemischt ist, 10 Teile feinster Sand und 1 Teil Zement werden unter Zusatz von Alaunlösung, so weit nötig, in Formen gepreßt und nach 24 Stunden aus den Formen herausgenommen. Die erhaltene Steinmasse wird erst nach einiger Zeit hart. Sollen gefärbte Steine hergestellt werden, so werden geeignete Farben, wie z. B. Eisenmennige, Ocker, Bolus, Rebenschwarz usw. der Masse vor dem Pressen einverleibt. — Eine andere Kunststeinmasse für ähnliche Zwecke wird bereitet, indem 15 Liter Wasser, $^1/_4$ Liter in dem Leim aufgelöst worden ist, und $^1/_8$ kg Borax zu so viel Gips, dem eventuell noch beliebige Farbstoffe zugemischt sind, hinzugefügt werden, bis ein zum Pressen geeigneter Brei entstanden ist.

Zum Schluß soll noch auf die unter dem Namen Plastilina bekannte plastisch bleibende Modelliermasse für Kinder etwas näher eingegangen werden. Nach G. Schneemann[6]) sind die Grundmaterialien dieser Massen Oele, Wachse oder Harze, Ton, Gips oder Schwefelblüte als Füllmittel und die nötigen Farbstoffe. Es werden z. B. je 3 Teile Mastix und Bienenwachs, 6 Teile Zeresin und 20 Teile Talg geschmolzen, in die geschmolzene Masse 23 Teile Schwefelblüte, 12 Teile Gips und 33 Teile fein gepulverter Pfeifenton verrührt und hierauf das Ganze bis zur Erzielung der nötigen Plastizität durchgeknetet. — Eine Masse, die auch nach 3 Monaten noch unverändert weich und plastisch ist, wird durch Eingießen einer heißen Schmelze aus 30 Teilen Olein, 10 Teilen Bienenwachs und 15 Teilen Rizinusöl in ein verriebenes Gemenge von 5 Teilen Zinkoxyd und 10 Teilen Glyzerin erhalten. Die entstandene Zinkseife wird dann auf dem Wasserbade mit 24 Teilen Schwefelblüte, 20 Teilen Pfeifenton und 1 Teil Talkum innig verrührt, worauf die erkaltete Masse 3 Tage an einem warmen Orte stehen bleibt, um schließlich mit einer mit Wasser befeuchteten Walze auf feuchten Brettern gewalzt zu werden. Durch Ersatz des Rizinusöles durch Olivennachschlagöl und die Hälfte des Bienenwachses durch Japanwachs wird die Masse verbilligt und zugleich ihre an und für sich geringe Klebrigkeit aufgehoben. Als Färbemittel dienen folgende Stoffe: für Rot alkalibeständiger Zinnober, für Gelb Goldocker, für Braun Kasseler Braun, für Blau Ultramarinblau, für Grün Chromgrün, für Schwarz Frankfurter Schwarz. Verpackt werden diese Massen zweckmäßig in fettundurchlässiges Papier, das auf der Innenseite mit Glyzerin überstrichen ist.

Außer den vorstehend angeführten Kunstmassen werden zuweilen Kunstmassen verwendet, die durch große Härte, Beständigkeit und scharfe Wiedergabe aller Prägungen ausgezeichnet sind. Neuerdings gelangen als solche bakelitähnliche Massen, aus Phenol und Formaldehyd durch Kondensation erhalten, zur Erzeugung von steinharten, wliderstandsfähigen Gebilden zur Verwendung.

[6]) Seifensieder-Ztg. **39** (1912), 304, 347.

Referate.

Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb-Billroth, Theorie der Narkose durch Inhalationsanästhetika. (Hoppe - Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie, 112. Bd. 1920.) Nach der von Hans Horst Meyer und bald darauf unabhängig auch von Overton aufgestellten Theorie der Narkose ist die Narkose eine Folge derjenigen Veränderung des normalen Zustandes der Zelle, die durch die Auflösung der indifferenten Narkotika in den Zell-Lipoiden hervorgebracht wird. Diese Theorie, die sogenannte „Lipoidtheorie der Narkose,“ wurde von H. Meyer in folgenden Sätzen zusammengefaßt: 1. Alle chemisch zunächst indifferenten Stoffe, die für Fett und fettähnliche Stoffe löslich sind, müssen auf lebendes Protoplasma, sofern sie darin sich verbreiten können, narkotisch wirken. 2. Die Wirkung wird an denjenigen Zellen am ersten und stärksten hervortreten müssen, in deren chemischen Bau jene fettähnlichen Stoffe vorwalten und wohl besonders wesentliche Träger der Zellfunktionen sind, in erster Linie also an den Nervenzellen 3. Die verhältnismäßige Wirkungsstärke solcher Narkotika muß abhängig sein von ihrer mechanischen Affinität zu fettähnlichen Substanzen einerseits, zu den übrigen Körperbestandteilen, das ist hauptsächlich Wasser, andrerseits, mithin von dem Teilungskoeffizienten, der ihre Verteilung in einem Gemisch von Wasser und fettähnlichen Substanzen bestimmt.

Die Autoren kommen nun durch ihre Versuche zur Schlußfolgerung, daß Narkose stets dann eintritt, wenn ein beliebiger, chemisch indifferenter Stoff in einer bestimmten molaren Konzentraktion in die Zell-Lipoide eingedrungen ist Diese „kritische Konzentration“ ist von der Tierart, der Zellart usw. abhängig, im großen und ganzen aber unabhängig von den Eigenschaften des Narkotikums.—Hierdurch werden wir weiter zu dem Schluß geführt, daß die Narkose eine—vermutlich indirekte—Folge dieser Auflösung in den Lipoiden ist. Doch ist es nicht möglich zu entscheiden, welcher Art die nächste direkte Wirkung dieser Auflösung ist, die ihrerseits die Narkose direkt bedingt. Keinesfalls kann es sich bei der ganz verschiedenartigen Reaktionsfähigkeit und Konstitution der gleichartig wirkenden Narkotika um eine chemische Reaktion handeln Vielmehr müssen wir annehmen, daß es eine physikalische Zustandsänderung in den Zell-Lipoiden und damit der Zelle ist, die gleichmäßig durch gleichmolekulare Auflösung bewirkt wird, ähnlich wie der Erstarrungspunkt von Flüssigkeiten durch gleichmolekulare Zusätze um denselben Betrag herabgedrückt wird. Ob es sich hierbei z. B. um eine gleichmäßige Herabsetzung der Löslichkeit für Sauerstoff, um eine Art Schmelzpunktserniedrigung, um eine gleichmäßige Aenderung des Quellengrades, der Ionenpermeabilität usw. handelt—das zu entscheiden liegt nicht im Rahmen der Arbeit. —s

Dr. Walter Herzog, Ueber einige Beobachtungen auf dem Gebiete der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. (Ztschr. angew. Chem. 1921, S. 97.) Die staubfein gefeilten Produkte spalten bei der trockenen Destillation, event. im inerten Gasstrom (N_2) stets etwa ein Viertel bis ein Fünftel ihres Eigengewichtes an Phenolen neben etwas Wasser ab, so daß der qualitative Nachweis dieser Kondensationsprodukte einfacher ist als nach Steinitzer (mit NaOH). Quantitativ wurde das Phenol ermittelt durch direktes Erhitzen der feinst gefeilten und gesiebten, genau abgewogenen Substanz in einem Jenaer Fraktionskörbchen mit langem Ansatzrohr, das stumpfwinklig abgebogen fast am Grunde eines vorgelegten Erlenmeyers endete. Im Destillat wurde das Phenol ermittelt; Juvelith ergab 17,8—17,9 Prozent, Resan blau 20,5 Prozent, Resan rosa 20,1 Prozent, Resan violett 19,6 Prozent, Dekorit gelb 24,2 und 21,3 Prozent, Faturan gelb 21,7 und 26,0 Prozent. — Es scheinen in diesen Produkten zirka 80—85 Prozent des bei der Kondensation angewandten Phenols in sehr fester Verbindung vorhanden zu sein, ein anderer Anteil (ungefähr 15 Prozent) hingegen in lockerer Bindung, etwa in Form eines Phenyläthers — OC_6H_5. —s.

E. Berl und W. v. Boltenstern, Beitrag zur Analyse der Mischsäuren für die Zellulose-Nitrat-Erzeugung. (Zeitschrift für angewandte Chemie, 1921, Heft 5, S. 19.) Bei der Herstellung von Zellulosenitraten, besonders für die Zwecke der Fertigung von Kunstseide, Zelluloid und rauchschwarzen Pulvern, kommt es außerordentlich darauf an, daß die als günstigste Arbeitsverhältnisse erkannten richtig eingehalten werden. Von besonderer Bedeutuug ist in solchen Fällen die Festhaltung einer besonderen Mischsäurezusammensetzung, so daß unter sonst gleichbleibenden Bedingungen jene Abfallsäure resultiert, welche die Eigenschaften des Zellulosenitrats bestimmt. Es ist ja bekannt, daß nicht die Ausgangssäuere, sondern die Endsäure die Zusammensetzung des Zellulosenitrates definiert, soferne es sich um einen Nitrierprozeß handelt, bei welchem zwischen Zellulosenitrat und Mischsäure der Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Meistenteils wurden bisher zur Festlegung der Zusammensetzung von Nitriersäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure und niedrigen Stickstoff

säuren in der Mischsäure bestimmt. Angewendet wurden zur Bestimmung entweder nach Ermittlung der Gesamtazidität, die den wertvollen Bestandteil, d. i. die Salpetersäure direkt ermittelnde Nitrometer-Methode (vgl. Lunge & Berl, Ztschr. für Chem. 18, 1681 [1905], Chem. Ztg. 31, 485 [1907]) oder die Methode von Schlössing-Grandeau, oder aber die Griesheimer Abrauchmethode, welche die Salpetersäure aus der Differenz der Gesamtazidität und der beim Abrauchen der Stickstoffsäuren zurückbleibenden Schwefelsäure ermittelt. — Die in der Technik zur Anwendung gelangenden Nitriersäuren zirkulieren ständig, d. h. die Abfallsäuren werden durch konzentrierte Verstärkungssäuren wiederum auf den ursprünglichen Zustand aufgefrischt und je nachdem, ob ein Säureüberschuß oder ein Säuredefizit vorhanden ist. wird der Ueberschuß eliminiert und für andere Zwecke verwendet, oder aber die fehlende Säure durch frische Säuren ergänzt. Durch die Verunreinigungen des zu nitrierenden Materials, dann aber auch durch die oxydative Einwirkung der Nitriersäure auf das Zellulosematerial schließlich durch Mitreissen von nietriertem Zellulosematerial in die Abfallsäure verursacht, findet im Laufe der Zeit eine Anreicherung der Gebrauchssäure mit organischen Stoffen statt. Sofern nicht anormale Nitrierbedingungen gewählt werden (hohe Nitriertemperaturen, lange Nitrierzeiten, sehr wasserreiche Mischsäuren), reichern sich diese organische Stoffe in den Nitriersäuren bis zu einem gewissen Gehalte an. Häufig pflegt dieser Gehalt an organischer Substanz im Winter geringere, im Sommer höhere Beträge anzunehmen, was wohl durch die schwächere oder stärkere Einwirkung der Nitriersäure auf die in das Säurebehälter mechanisch mitgerissene fein verteilte nitrierte Material zu erklären sein dürfte. — Die organische Substanz, welche durch Permanganatverbrauch ermittelt werden kann, liegt, soweit man sehen kann, in verschiedener Form vor. Ein Teil der organischen Substanz ist relativ leicht durch Permanganat vollständig in Kohlensäure und Wasser, oder in andere gegenüber Permanganat beständige Endprodukte übergeführt worden. Das Verhältnis der leichtoxydablen zur schweroxydablen organischen Materie schwankt, und zwar ist um so mehr leichtoxydable organische Sustanz vorhanden, je stärker der Eingriff der Nitriersäure auf das Zellulosemolekül stattfinden konnte. Es ist nicht möglich, den Permanganatverbrauch, soweit er durch die Oxydiation der organischen Substanz verursacht wird, mit Exaktheit auf eine definierte organische Substanz zu beziehen, wie es eigentlich wünschenswert wäre, um den Wassergehalt der Nitriersäure mit Zuverlässigkeit zu ermitteln. Man wird für minder genaue Analysen nicht fehl gehen, wenn man den Permanganatverbrauch auf abgebaute Zelluluse ($C_6H_{10}O_5$)x bezieht, wobei hiermit sicherlich eine nicht ganz einwandfreie Berechnung statt hat. Will man, was für die Zwecke der Praxis im allgemeinen nicht erforderlich ist, noch genauer vorgehen, dann kann man unterscheiden zwischen leichtoxydabler und schweroxydabler Substanz, d. h. man ermittelt einmal den Permanganatverbrauch für die organische Substanz bei ungefähr 40° Titriertemperatur, ein zweites Mal den Verbrauch bei Siedetemperatur. Es entspricht als leichtoxydable organische Substanz der bei 40—45° ermittelte Permanganatverbrauch auf Oxalsäure bezogen (1 ccm n/2 Permanganat = 0,0225 g $(COOH)_2$), während schweroxydable organische Substanz sich aus der Differenz des Gesamtverbrauches an Permanganat bei 100° dem bei 40—45° ermittelten ergibt. — Bezieht man diese Werte auf ($C_6H_{10}O_5$) x, so entspricht 1 ccm n/2 Permanganat, 0,003376 (log = 0.52849 — 3) g ($C_6H_{10}O_5$) x. Unter Anwendung der Arnd'schen Reduktionsmethode (Ztschft angew. Chem. 30, 169 [1617] und 33, 296 [1920]) haben die Autoren nun die Analyse von Mischsäuren durchgeführt einmal durch Bestimmung der Gesamtazidität und der Stickstoffsäuren, dann durch Bestimmung der salpetrigen Säure und der organischen Substanz; es sei auf das Original verwiesen. —s.

Prof. Dr. Rudeloff, Untersuchungen von Tischlerleim. Mitt. Materialprüfungsamt 1919, S. 61—63.) Die Ergebnisse werden in folgender Weise zusammengefaßt: 1. Die Festigkeit der Lederleime (richtiger: die Fugenfestigkeit der Leimlösungen) nimmt im gleichen Verhältnis mit der Steigerung des Wasserzusatzes ab; bei den Knochenleimen besteht dieses geradlinige Verhältnis nicht. — 2. Die Lederleime lieferten bei gleichen Wasserzusätzen höhere Festigkeiten als die Knochenleime; der Unterschied trat am stärksten bei 200 Prozent Wasserzusatz hervor und betrug hier 40 Prozent. — 3. Bei den Lederleimen besteht eine gesetzmäßige Beziehung zwischen der Festigkeit und der Viskosität der Lösung bei 70° C. gleichgültig, ob die Lösung mit der betreffenden Viskosität aus einem festeren Leim durch größeren Wasserzusatz oder aus einem weniger festen Leim durch geringeren Wasserzusatz erzielt wurde. — 4. Verschiedene Leime gleicher Art (Leder- oder Knochenleime) besitzen bei gleicher Viskosität der Lösung gleiche Festigkeit. Es ist aber 5. die Viskosität der Lederleime zur Erzielung derselben Festigkeit um etwa 30 Prozent größer einzustellen als bei den Knochenleimen. — 6. Die Ausgiebigkeit, gemessen durch den zur Erzielung gleicher Festigkeit erforderlichen bezw. zulässigen Wasserzusatz, ist bei den Lederleimen um 25 Prozent größer als bei den Knochenleimen. — 7. Die Viskosität der 15 Prozent Leimlösung bei 35° C beträgt bei den Lederleimen $2_{,00}$ bis $4_{,54}$ Engler-Grade, bei den Knochenleimen $1_{,54}$ bis $1_{,61}$. 8. Die Festigkeiten δz der Lederleime in den Lösungen mit 100 bis 300 Prozent Wasserzusatz stehen im linearen Verhältnis zu den Viskositäten vs der 15proz. Leimlösungen bei 35° C und lassen sich mit hinreichender Genauigkeit aus der Gleichung $\delta z = avs + b$ berechnen, worin a = const = 8 u. b der Reihe nach für die Lösungen mit 100, 150, 200 und 300 Prozent Wasserzusatz gleich 49, 36, 23 und O zu setzen ist. — 9. Der Wasserzusatz W zur Erzielung einer bestimmten Festigkeit δz, also die Ergiebigkeit berechnet sich für die Lederleime aus der Gleichung

$$W = \frac{1}{0{,}20}(8\ vs + 75 - \delta/z).$$

10. Für die Knochenleime ließen sich Gleichungen wie unter 8 und 9 nicht ableiten, da die vs-Werte dieser Leime zu wenig voneinander verschieden sind. — 11. Das Wasseraufnahmevermögen des unter Wasser liegenden Leimes ist bei den Lederleimen durchschnittlich größer als bei den Knochenleimen; ein scharfer Unterschied besteht indessen nicht. — 12. Die Ausgiebigkeit der Leime läßt sich nach dem Wasseraufnahmevermögen nicht beurteilen. — 13. Die Fugenfestigkeit beim Verleimen von Langholz (Spiegelfläche) auf Langholz, erzielt mit derselben Leimlösung, war bei Buche und Esche annähernd gleich, bei Eiche und noch mehr bei Kiefer geringer. — 14. Die höchsten Fugenfestigkeiten, die ohne Abspalten von Holzteilen aus den verleimten Spiegelflächen erzielt sind, betragen bei Eiche 35 kg/qcm, bei Kiefer 27 kg/qcm. Die Verwendung von Leimlösungen mit so geringem Wasserzusatz, daß sie höhere Festigkeiten als die vorgenannten besitzen, ist demnach bei Eiche und Kiefer unwirtschaftlich. — 15. Langholz (Spiegel-)verleimungen lieferten für dieselben Leimlösungen höhere Festigkeiten als die Hirnholzverleimungen. Die nach der unter 9. genannten Gleichung, aufgestellt für Hirnholzverleimungen, berechneten Wasserzusätze W liefern somit bei der Verwendung eines Leimes von der Viskosität vs auch bei Langholzverleimungen mindestens die Fertigkeit δ/s in kg/qcm. — 16. Die Gelatinierfähigkeit der Leimlösungen ist deren Wasserzusatz nahezu proportional und demgemäß ist auch die Festigkeit um so geringer, je geringer die Gelatinierfähigkeit ist. Ein sicheres Urteil über die Festigkeit verschiedener Leime gestattet die Gelatinierfähigkeit indessen nicht. — 17. Die Neigung zur Schimmelbildung ist bei den Lederleimen größer als bei den Knochenleimen und für denselben Leim bei den Lösungen mit höherem Wassergehalt größer als bei den Lösungen mit geringerem Wassergehalt.

Herstellung von Kunstleder. In einem Aufsatz in der Rev. gèn. de l'Ind. Textl. **4**, 57—58 werden die beiden franz. Patente Nr. 488991 und 488992 der Firma **Du Pont** in Wilmington beschrieben; danach wird auf ein Gewebe zunächst eine Klebstoffschicht aufgebracht, darauf bringt man dann — vor dem Trocknen und Hartwerden der Schicht — eine weitere Schicht plastischer Masse, z. B. Nitrozelluloselösung, bereitet mit 45—60 Prozent Bzl., 30—45 Prozent A. und 3—15 Prozent Amylazetat, worin 12 Gewichtsprozente Pyroxylin gelöst sind. — In dem franz. Patent Nr. 388993 ist derselben Firma eine Vorrichtung geschützt, die Walzen in der Vorrichtung zum Aufbringen der Ueberzüge mit gleichen oder verschiedenen Geschwindigkeiten laufen zu lassen. (Nach Chem. Zentralbl.)

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 331295, Kl. 8a, vom 29. März 1918. Hermann Paul in Klein Gandau bei Breslau. Einrichtung zum Abrollen und zum Bestreuen imprägnierter Dachpappetafeln mit Sand o. dgl. Die Erfindung befrifft eine Einrichtung zum Abrollen und Bestreuen imprägnierter Dachpappetafeln mit Sand o. dgl. und besteht darin, daß eine den Sandbehälter und das Gehänge für die zusammengerollte imprägnierte Pappetafel tragende, in der Längsrichtung der Tafeln fahrbare Laufkatze für die Hinbewegung, während welcher das Abrollen der Tafel erfolgt, mit dem einen und für die Herbewegung, wobei das Bestreuen der abgerollten Tafel vor sich geht, mit dem anderen Trum eines in einer zur Ebene der abgerollten Tafeln parallelen Ebene laufenden Seiltriebes o. dgl. gekuppelt werden kann. Zu diesem Zwecke können mit der Laufkatze zwei Klemmkuppelungen, die eine für das hinlaufende, die andere für das herlaufende Seil, verbunden sein, wobei jede Klemmkuppelung je aus einem festen und einem querbeweglichen Klemmbacken besteht, die das betreffende Seiltrum zwischen sich einschließen. Zweckmäßig werden die beiden querbeweglichen Klemmbacken an eine Steuerung in der Weise angeschlossen, daß beim Schließen der einen Klemmkuppelung zugleich die andere gelüftet wird. Hierbei können, um am Ende des Hinganges der Laufkatze die Rückbewegung derselben selbsttätig einzuleiten, die querbeweglichen Klemmbacken in der der Hinbewegung der Laufkatze entsprechenden Stellung durch ein von der Steuerung beeinflußtes Sperrzeug erhalten werden, welches durch Zusammentreffen mit einer am Ende der Laufkatzenbahn vorgesehenen Umschaltungsvorrichtung die Klemmbacken derart umstellt, daß die zuvor geschlossene Klemmkuppelung gelüftet wird und umgekehrt. Um die Laufkatze am jenseitigen Hubende selbsttätig stillzusetzen, kann dort eine Ausschaltvorrichtung vorgesehen werden, welche die Klemmkuppelungen in eine Zwischenlage überführt. Mit der Steuerung der beiden Klemmkuppelungen wird vorteilhaft zugleich ein Bodenverschluß des Sandbehälters in der Weise verbunden, daß bei Bewegung der Laufkatze mit dem Sandbehälter für das Abrollen der Pappetafeln der Bodenverschluß geschlossen bleibt, bei beginnender Rückbewegung der Laufkatze für das Bestreuen der Pappetafeln sich aber öffnet und am Ende der Rückbewegung wieder schließt. Schr.

Schweizer. Patent Nr. 85867. J. Brügger in Frutigern (Schweiz). Mühle. Die Mühle zum Reiben teigiger Massen (Farben) besitzt plattenförmige Mahlkörper, von denen wenigstens



einer an seinem Umfange einen Mahlring bildet, in dem Rinnen vorhanden sind. Ferner ist der Mahlring auf der Innenseite mit messerartigen Schneiden versehen, die vom zugeführten Mahlgut Schichten abheben, welche dann zwischen die Mahlkörper geraten, zerrieben und hierauf ausgestoßen werden. K.

Schmiermittel (Patentklasse 23).

D. R. P. Nr. 330970 vom 24. Juni 1919. Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, G. m. b. H. und Fritz Schreiber in Essen. Verfahren zur Herstellung von Schmiermitteln aus Teerdestillaten. Nach der Erfindung wird ein gutes Schmiermittel aus Anthrazenöl und Anthrazenrückständen mit erheblich höherer Ausbeute dadurch gewonnen, daß das Anthrazenöl in der Wärme mit Schwefel behandelt wird. Man hat früher schon vorgeschlagen, Teeröle mit Schwefel zu behandeln, aber für andere Zwecke, um damit Imprägnierungsmittel herzustellen. Im vorliegenden Falle werden die hochsiedenden Anthrazenkohlenwasserstoffe, Anthrazen, Phenanthren usw. durch Schwefel unter Schwefelwasserstoffabspaltung in völlig andere Körper von weichpechartiger Beschaffenheit umgewandelt, die im Oel löslich sind und dessen Schmierwirkung erhöhen. Ein weiterer Vorteil der Schwefelbehandlung liegt in der Zerstörung der bei den hochsiedenden Anthrazenölen in mehr oder weniger starkem Maße auftretenden Kristallbildung von festem Anthrazen, Phenanthren usw. Diese Kristalle setzen sich in den Schmierapparaten zu einer festen Masse ab und versperren die Zugänge zu den Schmierstellen, so daß sie auf diese Weise ein Heißlaufen der Lager veranlassen können. Das starke Kristallisationsvermögen dieser anthrazenartigen Körper wird durch die Behandlung mit Schwefel zerstört, indem durch die Schwefelwasserstoffabspaltung Körper von völlig anderer Beschaffenheit gebildet werden, die im Oel löslich sind und ihm die Eigenschaften eines hochwertigen Schmieröles verleihen. Das Ergebnis kann noch dadurch gefördert werden, daß man während der Behandlung mit Schwefel Luftsauerstoff durch das Bad leitet, der die Verdickung der mittels Schwefels umgewandelten Oele durch die eintretende Polymerisierung weiter begünstigt und beschleunigt. Durch die Luft wird der freiwerdende Schwefelwasserstoff aus dem Oel restlos entfernt, der durch Oxydation als fester Schwefel wieder gewonnen oder durch Verbrennung zu schwefliger Säure für die Schwefelsäuregewinnung nutzbar gemacht werden kann. Die auf diese Weise behandelten Oele haben den Geruch nach hochsiedenden Teerölkohlenwasserstoffen fast völlig verloren. Versuche, Anthrazenöl allein mit Luft zu behandeln, sind bekannt. Sie führen aber zu keinem befriedigenden Ergebnis. K.

D. R. P. Nr. 331504 vom 2. Februar 1915. Dr. Helmut W. Klewer in Karlsruhe i. B. Schmierölersatz insbesondere für Druckschmierung. Es wurde gefunden, daß man die Viskosität der Teeröle erheblich erhöhen und ihnen insbesondere eine vorzügliche Adhärierfähigkeit an Metallflächen verleihen kann, wenn man in ihnen Harz- oder Fettseifen der Erd- oder Schwermetalle in mäßigem Prozentsatze auflöst. Es resultieren klare, haltbare Oele von erheblich höherer Viskosität, als die Ausgangsöle sie besitzen, und von einer guten Adhärierfähigkeit an Metallflächen. Diese beiden Eigenschaften erklären die Eignung dieser Oele für die Druckschmierung. Beispiel 1: Man löst 5 bis 10 kg entwässertes wollfettsaures Aluminium in 95 bis 90 kg Anthrazenöl II (Fettöl) der Viskosität etwa 18° E (+ 20°) bei etwa 180° auf. Man erhält ein Oel der Viskosität etwa 27 bis 34° E (+ 20°) und etwa 2,4 bis 3,2° E (+ 50°), welches auf Metallflächen gut adhäriert im Gegensatz zum Ausgangsöl. Beispiel 2: Man löst etwa 5 bis 10 kg entwässertes harzsaures Chrom, Eisen oder Zink in etwa 95 bis 90 kg Anthrazenöl II (Fettöl) der Viskosität etwa 18° E (+ 20°) bei etwa 180° auf. Man erhält Oele, deren Viskosität zwischen etwa 40 und 60° E (+ 20°) und bei 3,8 bis 5,7° E (+ 50°) liegt, und die an Metallflächen gut haften. Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Oele entmischen sich in der Kälte nicht. Die Lösung der Seife beeinflußt den Erstarrungspunkt der Ausgangsöle nur in unwesentlichem Maße. Neigen die Ausgangsöle in der Kälte zu kristallinischen Ausscheidungen, so wird diese Eigenschaft durch die Lösung der Seifen gebessert. In manchen Teerölen kann man durch Zusätze von Gemischen der Seifen die kristallinische Ausscheidung in der Kälte ganz vermeiden. Will man zu Oelen mit sehr tiefem Kältepunkt gelangen, so entfernt man am besten aus den Ausgangsölen vor der Lösung der Seife die in der Kälte leichter auskristallisierenden Produkte durch Destillation oder durch Abkühlung, Absitzenlassen der Kristalle, und darauffolgendes Absaugen oder Zentrifugieren. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 298805 vom 29. November 1916. Drägerwerk Heinr. & Bernh. Dräger in Lübeck. Verfahren zur Herstellung von Fenstern für Gasschutzmasken. Das Verfahren besteht darin, daß die aus nichtwasseraufnahmefähigem Material bestehende Fensterscheibe zunächst mit einer Schicht aus elastischem Lack überzogen wird. Nach dem Trocknen dieses Lacküberzuges wird die so vorbehandelte Scheibe mit einer wasserbindenden Lösung von Gelatine oder ähnlichem Material übergossen, die eintrocknet und sich mit dem Lack innig verbindet. Bei solchen Scheiben besteht nicht mehr die Gefahr, daß die wasserabsorbierende Schicht auf mechanischem Wege durch Schaben oder Biegen abblättert. Soll die Schicht erneuert werden, so kann sie durch Waschen entfernt werden, während die Lackschicht, da sie wasserunlöslich ist, haften bleibt. Es kann dann eine neue Lösung durch einfaches Uebergießen aufgetragen werden. Die Gelatineschicht kann noch durch ein geeignetes Härtemittel gegerbt werden. Das Verfahren dient nicht nur zur Behandlung von glatten oder geraden Fenstern, sondern ist ganz besonders für schalenförmige Fenster geeignet. K.

D. R. P. Nr. 332397 vom 12. Juli 1919 (Unionspriorität 10. Dezember 1917). Joh. Henri Wiederhirn in Monthey, Wallis. Vorrichtung zur Herstellung regelmäßig geformter Stücke aus bildsamer Masse, insbesondere Sandseife. Die bisherigen Vorrichtungen der hier in Betracht kommenden Art sind wenig leistungsfähig und unbequem zu handhaben. Auch können die Formstücke selten ohne Beschädigung oder dann nur sehr mühsam herausgenommen werden. Diesen Übelständen abzuhelfen ist der Zweck der vorliegenden Erfindung, und zwar liegt das Neue an derselben hauptsächlich darin, daß die Vorrichtung ein normalerweise auf einer Tischplatte angeordnetes, in Fächer eingeteiltes und in der Höhe verstellbares Aufnahmeorgan für das Formgut und eine in bezug auf das Aufnahmeorgan ein- und feststellbare mit in den Fächern des letzteren korrespondierenden Vorsprüngen versehene Deckplatte aufweist, das Ganze derart, daß nach Erstarren der in das Aufnahmeorgan eingebrachten Masse die Deckplatte nach Lösen der Feststellvorrichtung auf das Aufnahmeorgan gelegt wird, wobei durch das Gewicht der Deckplatte die Formstücke zusammenpreßt und durch Bewegen des Aufnahmeorgans gegen die Deckplatte infolge der Vorsprünge der letzteren auf der Tischplatte zurückgehalten werden. Nachdem die Deckplatte hochgezogen ist, wird die hohle Tischplatte mit kaltem Wasser gefüllt, die heiße Formmasse, z. B. Sandseifenmasse, in die Fächer des Rahmens eingebracht, woselbst sie sich infolge der mit Wasser gefüllten Unterlage (Tischplatte) verhältnismäßig rasch abkühlt und zu einzelnen Seifenstücken erstarrt. Nach erfolgter Abkühlung wird die Deckplatte herabgelassen, bis sie auf den Seifenstücken aufliegt und hierauf durch Anziehen der Schrauben festgestellt. Alsdann wird durch Drehen des Handrades der Rahmen gehoben, bis dieser sich in die Einschnitte der Deckplatte eingelegt hat, wobei die Seifenstücke durch die Vorsprünge der letzteren auf der Tischplatte zurückgehalten werden. Nunmehr werden die Schrauben gelöst und Rahmen und Deckplatte durch Drehung des Handrades so weit in die Höhe getrieben, daß die auf der Tischplatte verbleibenden Seifenstücke bequem weggenommen werden können. Sodann wird der Rahmen wieder auf den Tisch zurückgebracht, während die Deckplatte durch ein Gewicht in Hochstellung gehalten wird, worauf der Vorgang von neuem beginnt. Statt zur Herstellung von Sandseife könnte die beschriebene Vorrichtung auch zur Herstellung anderer Formstücke aus bildsamer Masse verwendet werden, wobei natürlich die Form der Fächer dem jeweiligen Produkt entsprechend gewählt werden muß. K.

Oesterr. Patent Nr. 81185. Johann Soustruzecik in Wien. Verfahren zur Herstellung formbarer elastischer Leimmasse. Einer aus Leim, Wasser, hygroskopischen und gegebenenfalls mineralischen Zusätzen hergestellten Mischung werden neben Aldehyden oder Aldehyde abgebenden Stoffen ätzende oder kohlensaure Alkalien zugesetzt. Dadurch ist man in der Lage, die wässerige Leimlösung konzentrierter als ohne diesen Zusatz anzuwenden. Die hohe Konzentration der Leimlösung ist aber unerläßlich, damit die das Endprodukt bildende plastische Masse tatsächlich die von Fabrikaten aus Gummiersatzmassen geforderte Festigkeit und Formbeständigkeit erhält. K.

Schweizer. Patent Nr. 85397. Léon Deléglise in Boulogne-sur-Mer. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Eine leichte, harte, Elektrizität und Wärme nicht leitende Masse, die in verschiedener Weise ver- und bearbeitet werden kann, erhält man durch Mischen von etwa 25 g trockner Zellulosefaser, 175 g Gips, 45 g Gelatine, 10 g Zinndioxyd und 110 g Wasser. Nach dem Mischen wird das Gemenge mit einer die Gelatine härtenden Lösung (Formaldehyd-, Bichromatlösung) behandelt. Die Mischung wird unter Erhitzen auf 50—80° C hergestellt. K.

Papier, Pappe usw. (Klasse 55).

D. R. P. Nr 331175 vom 10. Juli 1915, Zusatz zum Patent Nr. 307582. Gesellschaft für Verwertung chemischer Produkte m. b. H., Kommanditgesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leder. Eiweißkörper, wie Bakterienhäute, Hefeeiweiß, Albumin, Gemische dieser Stoffe u. dgl. werden entweder teilweise einer mineralischen Oberflächenhärtung und einer Lackierung oder beiden unterworfen und vegetabilisch gegerbt. Eventuell kann auch die Gerbung wegfallen. Als Lacke kommen die gebräuchlichen Lacke (Zapon-, Oel-, Azetylzelluloselacke usw.) in Betracht. Zweckmäßig rauht man die Eiweißschicht vor dem Auftragen des Lackes auf. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Textil-Studien-Gesellschaft mit beschränkter Haftung. Sitz: Berlin-Tempelhof. Gegenstand des Unternehmens: Die Verwertung des Patentes betreffend Verfahren zur Herstellung gasdichter Textilstoffe sowie Studien zum Versuch der Herstellung von Textilstoffen als Gummistoffersatz. Stammkapital: 20000 M. Geschäftsführer: Kaufmann Bruno Stindt, Berlin-Tempelhof, Ingenieur Emil Brett, Berlin-Tempelhof. Die Gesellschaft ist eine Gesellschaft mit be-



schränkter Haftung. Als Einlage auf das Stammkapital werden in die Gesellschaft eingebracht vom Gesellschafter Ingenieur Brett die Rechte aus dem von ihm angemeldeten Patent, betreffend Verfahren zur Herstellung gasdichter Stoffe. Der Wert dieser Sacheinlage ist auf 10000 M. angenommen.

Technische Notizen.

Ueber die Erzeugung imitierter Holzformen. Von Otto W. Parkert. Fast in jeder Industrie macht sich das Bestreben geltend, für verwendete Rohstoffe Ersatzstoffe einzuführen. Teils um deren leichtere Erzeugung selbst mit in die Hände zu nehmen, teils um kostspielige Arbeiten durch einfachere Erzeugungsmethoden zu verbilligen.

In verschiedenen Industriezweigen wurden unter anderen auch Versuche unternommen, die verwendeten Holzformen künstlich herzustellen. Nicht vielleicht deshalb, weil die Holzformen zu teuer kommen, sondern vielmehr aus dem Grunde, um eine Massenproduktion zu ermöglichen und die Ware zu verbilligen. Die Triebfeder zur Eigenproduktion bildete vielfach wohl auch der Umstand, weil dann jeder Fabrikant selbst leichter in die Lage versetzt wird, seinen Ideenreichtum an Formen und Mustern besser zu verwerten.

Die Versuche, die Holzformen durch geeignete Stoffe zu imitieren, stützen sich auf die in letzter Zeit auf dem Gebiete der Kunststoff- und Kunstmasseerzeugung gemachten Erfahrungen. Schon vor Jahren hatte ein Posamentenfabrikant eine Methode ausgeklügelt, die wegen der praktischen Verwertungsmöglichkeit auch hier mit angeführt werden möge. Der Fabrikant setzte sich aus 2 Teilen Reismehl, 2 Teilen Kartoffelmehl und 1/8 Holzmehl eine Kunstmasse zusammen, die er mit einem entsprechenden Quantum Wasser, welches gelöste Gelatine enthielt, zu einem Teige knetete. Sobald der Teig eine gewisse Festigkeit erreicht hatte, formte sich der Erzeuger daraus runde Würstchen, welche er zwischen einem einfachen Holzwalzwerk zu den gewünschten Formen — Perlen, Spulen, Griffchen, Hüttchen usw. — auswalzte. Der Apparat bestand aus zwei Holzplatten, die an ihren gegenseitigen Reibungsflächen eine Anzahl glattpolierter Röllchen bezw. Rillen aufweisen und übereinandergepaßt runde oder olivenartige Röhrchen bilden, welche jeweils der Form des gewünschten Artikels entsprechen. Bei der Erzeugung der aus der vorhin beschriebenen Kunstmasse herzustellenden Kunstform wird nun das daraus geformte Würstchen, welches, wenn die Artikel gelocht sein sollen, an einen Faden gespult wird, unter sanftem Druck zwischen den Walzenplatten ausgewalzt, wobei Perlkörper oder ähnliche Formen gewonnen werden. Der Vorgang ist, wie wir sehen, äußerst einfach und ermöglicht ein rationelles Arbeiten, so daß im Tage eine Unmenge derartiger Formkörper fertig gewalzt werden können. Wenn namentlich die Rollen aus Weißblech oder überhaupt aus Metall gearbeitet sind, dann lassen sich auch in den Rillen durch Prägen verschiedene Flächenornamente auf den Perlen anbringen, oder man kann durch eine geeignete Formung der Rillen beliebige Kunstformen herstellen, die in verschiedener Weise auch mit perlmutterartigen Ueberzügen versehen oder metallisiert werden können. Diese Erzeugungsmethode läßt sich nun ebensogut anwenden, wenn man die stoffliche Zusammensetzung der Masse ändert. Gerade deshalb soll man dem Verfahren eine besondere Beachtung schenken, weil man ja in Anbetracht der mannigfachen Fortschritte auf der Kunstmasseerzeugung es sozusagen selbst in der Hand hat, vollwertige Warenprodukte auf rationellem Wege selbst herzustellen. Vermischt man nämlich Kartoffelmehl, Reisstärke und Holzmehl mit einer alkalischen Kaseinlösung, der man eine entsprechende Menge über dem Feuer geschmolzenes Kolophonium oder Binderharz beifügt, dann erhält man überaus feste und widerstandsfähige Formen, welche rasch erhärten, sich sehr gut auswalzen lassen und nach der Trocknung sich nicht deformieren. Mischt man die Masse aus gleichen Teilen Holzmehl, Käsestoff und Schlämmkreide zusammen, dann kann man die Artikel auch durch Ausprägen zwischen besonderen Formenplatten in ungeheueren Mengen erzeugen. Die Erzeugungskosten sind minimal, da die hiebei in Betracht kommenden Rohstoffe verhältnismäßig noch billig zu erstehen sind. Man kann aber auch alle möglichen Industrieartikel, wie Knöpfe, Perlen, sowie Spulformen für Posamentierer usw. erzeugen. Bringt man die Sachen vor dem vollständigen Erhärten noch in ein 40prozentiges Formaldehydbad, dann verlieren sie auch völlig die Quellbarkeit im Wasser und nehmen ein mehr hornähnliches Aussehen an.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

23c, 1. C. 27096. Chemische Fabriken Worms Akt.-Ges., Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Schmierölen aus Steinkohlenteerölen. Zus. z. Anm. C. 26953. 7. XII. 17.

23c, 1. C. 27133. Byk-Guldenwerke Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin. Glyzerinfreier Fettersatz für technische Zwecke. 24. XII. 17.

39b. 8. G. 44985. Dr. Fritz Grünwald, Pozsony, Ungarn. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Isoliermaterialien u. dgl. 16. III. 17.

12o, 2. H. 19299. Dr. Richard Siegried Hilpert, Bonn a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Additionsverbindungen aus Azethylen und Chlor. 11. XII. 12.

22i, 2. St. 31308. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Kleben von Leder. 2. VII. 18.

Erteilungen.

22g, 5. 335775. Albert Kauffmann, Asperg, Wttbg. Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse für Ledersohlen. 14. VIII. 19.

22g, 7. 335724. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M. Rostschutzmittel. 22. III. 19.

22g, 10. 335750. Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges., Bochum und Dr. Siegfried Hilpert, Bonn. Verfahren zur Herstellung schnell trocknender Lackfarben. Zus. z. Pat. 324722. 16. V. 17.

22h, 2. 335905. Carl Tiedemann, Coswig-Dresden und Dr. Hans Deckert, Zitzschewig b. Dresden. Verfahren zur Herstellung von Linoxynlösungen. 6. VIII. 18.

22i, 2. 335918. Wilhelm Kling, Chemische Fabrik, Weil im Dorf. Verfahren zur Herstellung eines Kaltleims. 3. VI. 19.

22g, 3. 335995. Dr. Henry Vail Dunham, New York, V. St. A. Verfahren zur Herstellung eines löslichen trockenen Verdickungsmittels, insbesondere für Kalk- und Temperafarben. 26. II. 20.

22g, 6. 336024. Dr. Karl Siegfried Fuchs, Neu Isenburg, Hessen. Verfahren zur Herstellung eines dauerhaften Holzanstrichmittels. Zus. z. Pat. 320011. 25. VI. 19.

22g. 10. 335996. H. Th. Böhme A.-G. Chem. Fabrik, Chemnitz. Verfahren zur Herstellung von mit Wasser zu haltbaren Emulsionen mischbaren Präparaten. 3. X. 17.

22h, 1. 335984. Christian Carl Böhler, Dresden. Verfahren zur Herstellung von Kunstharz. 17. IV. 17.

23d, 1. 336212. Dr. Richard Willstätter, München. Ersatz für höhere Fettsäuren. 19. III. 19.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin). Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von **Dr. Richard Escales.** (München)

2. Aprilheft 1921	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen österr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15; für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26.	11. Jahrg. Nr. 8

INHALT:

Die Flüssigkeiten zum Behandeln von Flugzeugflächen.*)

In einem am 10. Dezember 1920 im Cercle de la Chimie in Paris gehaltenen Vortrage führte Maurice Deschiens u. a. folgendes aus:

Das Wort enduit (englisch dope) bezeichnet für diejenigen, die sich mit dem Fliegen beschäftigen, eine Lösung, die man zum Imprägnieren der Flugzeugflächengewebe benützt, um diese zu spannen, sie undurchdringbar und möglichst unempfindlich gegen die Aenderungen der Temperatur, der Atmosphäre und ihrer Feuchtigkeit zu machen. Mit anderen Worten, die enduits sind Lösungen fester Körper in G. mischen von mehr oder weniger flüchtigen Lösungsmitteln, geeignet, diese Körper elastisch und plastisch zu machen. Bereits bei Beginn der Aviatik erkannte man die Notwendigkeit, die dabei verwendeten Gewebe mit einem Schutzanstrich zu versehen. Schon 1896 besaß der Ballon von André, der nach dem Nordpol fliegen wollte, einen besonderen Ueberzug aus Nitrozellulose, hergestellt von den Etablissements Guilleminot Boesphlug & Cie. Im Jahre 1904 empfahl Chanute, der Vorläufer der Aviatiker, einen Ueberzug aus 60 g Baumwollpulver, 1000 ccm Alkohol, 3000 ccm Schwefeläther, 20 g Rizinusöl und 10 g Kanadabalsam.

1907 und 1908 versah man die Flächen der Flugzeuge von Santos Dumont, Wright, Blériot, Farman und Delagrange mit einer Leimpaste, die aber keineswegs wasserwiderstandsfähige Ueberzüge ergab.

1909 bediente man sich zu dem besagten Zwecke der Lederleime oder Totinleime (Gelatineprodukte), was einen Fortschritt mit Rücksicht auf die Elastizität, Widerstandsfähigkeit und Undurchlässigkeit bedeutete. Aber diese Leime schimmelten ziemlich schnell.

1910 verwendete man mit Kautschuk überzogene oder mit trocknenden Oelen imprägnierte Ballonhüllen. Diese zeigen ebenfalls eine gute Elastizität, Widerstandsfähigkeit und Undurchlässigkeit, gestatten aber nur eine mittlere Spannung.

1911 brachte die Pirma Leduc und Hertz ihr „Emaillite", ein aus einer Lösung von Zelluloseazetat in flüchtigen Lösungsmitteln bestehendes Produkt auf den Markt. Damit erzielte man undurchlässige, feste, spannbare, sehr widerstandsfähige und Glanz aufweisende Ueberzüge. Nach diesem Produkt schufen die Piloten und Flugzeugmonteure das Wort „emaillitiren".

1912 wurde als Lösungsmittel für die Emaillite Aethylameisensäure ($HCOO\ C_2H_5$) empfohlen. Ungefähr zu gleicher Zeit benützten die Engländer Produkte, die aus Tetra- oder Pentanitrozellulose, Alkohol und Amylazetat erhalten wurden und dem 1896 von den Guilleminot-Werken erzeugten Ueberzugsstoff sehr ähnelten. Diese Produkte waren in gewissem Grade zufriedenstellend, verlangten aber beträchtliche Sorgfalt und waren sehr leicht entzündlich, selbst wenn ihnen die Feuergefährlichkeit herabdrückende Salze beigegeben waren, die wiederum die plastischen Eigenschaften herabsetzten oder gar vernichteten.

Die Nitrozellulose geht ziemlich schnell unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen in Produkte von geringerem Nitriergrad über, weshalb damit hergestellte Ueberzüge, besonders am Sonnenlicht, nicht sehr haltbar sind.

Seit 1913 wurden die folgenden Produkte in Vorschlag gebracht:

1.	Zelluloseazetat	80 g
	Azeton oder Methylazetat	140 ccm
	Tetrachloräthan	420 ccm
	Benzin	180 ccm
	Alkohol	180 g

Das Tetrachloräthan kann hierbei zwischen 50 und 70 Prozent schwanken.

---

*) La Revue des Produits Chimiques 24. Jahrg. Heft Nr. 1 vom 15. Januar 1921.

?. Zelluloseazetat	90 g
Azeton, Methylazetat oder Aethylformiat	620 ccm
Benzin	150 ccm
Benzylalkohol	40 g
Alkohol	100 ccm

In Deutschland stellte man zu jener Zeit ein Produkt aus:

Zelluloseazetat	10 g
Azeton	55 g
Monochlorbenzol	9 g
und Rizinusöl	2,5 g

her und zwar löste man zunächst die Azetatzellulose in dem Azeton und setzte zu der Lösung erst das Rizinusöl und dann das Monochlorbenzol.

Bei Beginn des Krieges 1914 waren die französischen Apparate keineswegs für Kriegszwecke erprobt, nicht schnell und nicht gut armiert. An der weiteren Ausbildung des Flugzeuges hatte auch der Chemiker seinen bescheidenen Anteil.

1914 und 1915 wurde auch in Frankreich Azetatzellulose hergestellt, während solche bisher beinahe ausschließlich in Deutschland erzeugt wurde.

Später kam die Camouflage der Flugzeuge mit Hilfe besonders gefärbter Produkte (Franz. Patent Nr. 492698 von Nauton und Marsac), welche einer militärischen Idee entsprach, die aber die Frage der Ueberzüge bis zum Ende des Krieges komplizierte; es war dies eine Zeit, in der die Aeronautiker der Entente eine wirtschaftliche und den Bedürfnissen entsprechende Standardformel wünschten.

1917 und 1918 wurden weiterhin neue Hilfsquellen, neue Fabrikationsmethoden für die Lösungsmittel und endlich sogar neue Lösungsmittel gefunden, Kasein-, Gelatine-, Eiweiß-, Bakelit-, Alginprodukte, Alkaliglyzerosilikate und Kautschukpräparate vorgeschlagen und erprobt.

Zur Zeit werden in Frankreich, den alliierten Ländern und Deutschland Lösungen von Zelluloseazetat, solche von Nitrozellulose oder Gemischen Beider in den genannten Ländern mit Ausnahme von Frankreich zu den besagten Ueberzügen verwendet.

Die letzteren werden erhalten:

1. aus plastischen Massen (Nitro- und Azetylzellulose),
2. aus leichten Lösungsmitteln (Aethylazetat, Methylazetat, Amylazetat, Azeton, Methyläthylketon, Aethylformiat, Tetrachloräthan),
3. aus schweren Lösungsmitteln (Benzylalkohol, Furfurol, Phenol) und Plastizität verleihenden Flüssigkeiten (Eugenol, Triazetin) und
4. aus Verdünnungsmitteln (Alkohol, Benzol).

Nach mehr oder weniger vollständiger Verdampfung der Lösungsmittel verbleibt ein Häutchen, das transparent und homogen sein und die gewünschten physikalischen und mechanischen Eigenschaften aufweisen muß.

Mit diesen Ueberzügen sucht man zu erreichen, daß sich die Gewebe spannen und undurchlässig gegen Wasser werden. Die Oele sollen die Gewebe glänzend machen und die Oberflächen glätten, damit der Reibungskoeffizient gegenüber den Luftschichten vermindert wird. Ferner sollen die Gewebe gegen Temperaturwechsel unempfindlich werden. Auch soll ihnen eine größere mechanische Festigkeit verliehen werden. Diese Steigerung soll 25—50 Prozent der ursprünglichen Widerstandsfähigkeit, die 1500 kg auf den Quadratmeter (Kette und Schuß) betragen soll, bedeuten und drei übereinander befindlichen Lagen eines Azetatüberzuges entsprechen, wobei jede Lage nach vollständiger Trocknung der vorher aufgebrachten bei 18 oder 20° aufgetragen würde und die drei Lagen ein Gewicht von 70—80 g auf den Quadratmeter aufweisen.

Die Nitrozellulose wird bekanntlich durch Einwirkung von Salpetersäure oder eines Alkalinitrats auf Baumwolle oder Papier in Gegenwart von Schwefelsäure erhalten.

Die bei der Fabrikation der Ueberzugsflüssigkeiten gebrauchten Produkte sind die

Tetranitrozellulose:

$C_{24}H_{32}O_{12}(NO_3)_8$ oder
$C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$

und Pentanitrozellulose:

$C_{24}H_{30}O_{10}(NO_3)_{10}$ oder
$C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$.

Das Hexanitroderivat findet in der Pulverfabrikation (B-Pulver) Verwendung. Die für den besagten Zweck in Frage kommenden Produkte sind in Aether-Alkohol, Azeton, Methyläthylketon, den Azetaten des Butyls und Amyls löslich.

Die bei der Fabrikation der Ueberzüge verwendete Azetylzellulose ist die Triazetylzelullose: $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$, die immer etwas Diazetylzellulose enthält.

Zu Beginn des Krieges lieferte lediglich die Société Chimique des Usines du Rhône monatlich einige Tonnen der Azetatzellulose, später The Cellulose Products Co. in Boston. Die Schweizer Firma La Cie Cellonite des frères Dreyfus gründete 1916 in Spondon bei Derby in England eine Filialfabrik und bei Rouen, in Grand Quevilly die Cie Générale des Produits Chimiques de Normandie.

Deutschland hatte außer anderen das gewaltige Werk: Die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Leverkusen. Auch in Mailand wurde eine Filiale der Dreyfus-Fabrik der Schweiz gegründet.

In Amerika erzeugten The Cellulose Products Co., die Eastmann Kodak in Rochester und die American Cellulose and Chemical Manufacturing in Cumberland nach den Dreyfus-Patenten Zelluloseazetat.

Unter den zahlreichen Patenten der Usines du Rhône und von Dreyfus kommen in erster Linie diejenigen in Betracht, bei denen die Azetylierung der Zellulose nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + 3CH_3COOH \rightleftarrows C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 + 3H_2O$ vor sich geht.

Das Verfahren besteht darin, die Zellulose zuerst mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure zu azetylieren, hierauf durch Zusatz von Wasser und Essigsäure unter Vermeidung der Ausfällung des Azetats zu hydrolysieren, dann mindestens 12stündiges Stehenlassen der Masse bei durch das Patent bestimmter Temperatur und schließlich Ausfällen des Azetats mittels überschüssigen kalten Wassers (mit Alkalikarbonat). Das Endprodukt wird ausgewaschen, gerührt und schließlich getrocknet bei 20—30° in gut gelüfteten Räumen.

Das Triazetat ist in Azetaldehyd, den Azetalen, Ameisen- und Essigsäure, Methyl-, Aethylformiat, Methylazetat und dem Lösungsmittel CGH, dem Tetrachloräthan und in Alkohol, Anilin, Phenolen, Kresolen, Benzylalkohol, Oxybenzylalkohol, Pyridin, Chinolin, Zyklohexanon, Eugenol, Carvacrol, Kreosot, Azetamid usw. löslich.

Unter den Lösungsmitteln sind 1. die leichten Lösungsmittel Azeton, Methylazetat, CGH, Aethylformiat als direkte und Aethylazetat, Butylformiat und Methyläthylketon als indirekte zu nennen.

Die schweren Lösungsmittel sind und zwar die einen Glanz nicht bewirkenden: Benzylalkohol, Phenol, Furfurol und die Plastizität gebenden: Triazetin und Eugenol.

Unter den Verdünnungsmitteln sind Aethyl- und Methylalkohol, Methylen, Methylenazeton und Benzin zu nennen.

Nauton und Marsac empfahlen 1915 folgendes Verfahren zur Herstellung von Aeroplanüberzügen (Acellos) (Franz. Patent Nr. 492698):



Zunächst wird eine Schicht eines ungefärbten und 5 Prozent Zelluloseazetat enthaltenden Produkts aufgetragen. Nach dem Trocknen bringt man eine zweite und dritte gefärbte Schicht und schließlich noch eine ungefärbte, 9—10 Prozent Zelluloseazetat enthaltende vierte Schicht auf.

Das gefärbte Produkt besteht aus:

Zelluloseazetat	92
Methylazetat	750
Aethylalkohol	125
Benzin	125
Benzylalkohol	40
Eugenol	20
Triazetin	10
Aluminium und Farbpulver (Ultramarinblau, Ocker, Bariumchlorat, Bleichromat, Ruß).	20

Nach L. Clement und C. Rivière (Franz. Patent Nr. 479387) benützt man ein Gemisch von:

Zelluloseazetat	8
Methylazetat	60
Alkohol oder Methylen	12,5
Benzin	12,5
Zirkonoxyd und Aluminiumpulver	2
Triazetin	3
Aetylessigsäureester oder Benzylalkohol	5

Als schwere Lösungsmittel brachten Palewski und Morin Furfurol, Mesithyloxyd, p- und o-Benzylalkohole in Vorschlag.

1917 empfahl M. Hübner ein Gemisch von:

Eisessig	350 ccm
Alkohol	350 ccm
Wasser	230 ccm
Zelluloseazetat	70 g

Englische Nitrozellulosemischungen sind:

1. Nitrozellulose	7,4	Prozent
Butylazetat	29,6	"
Triphenylphosphat	0,7	"
Benzylalkohol	1,2	"
Benzin	28,5	"
Azeton oder Methyläthylketon	11,1	"
Aethylalkohol	22,5	"
und		
2. Azeton, Methyläthylketon oder Methylazetat	20—2-	Proz
Benzin	27	"
Kinematographischer Film (Nitrozellulose und Kampher)	8	"
Triphenylphosphat	1	"
Aethyl- oder Methylalkohol	34 - 39	"
Chlorkalzium (20proz. alkoh. Lösung)	10	"

Im Anschluß hieran bringt der Verfasser noch eine ganze Reihe von Ueberzugsrezepten. Ferner wird die Herstellung der Lösungen und ihr Aufbringen auf die Gewebe kurz besprochen. Letzteres ist eine sorgfältig auszuführende Arbeit bei 18—23° C.

Die Schlußbetrachtung Deschiens gipfelt darin, daß die auf dem Gebiete der Aviatik erzielten Erfolge beträchtlich gewesen sind und sein werden. Vielleicht wird man die Gewebe schließlich durch Metallbleche ersetzen und wird es dann Sache des Chemikers sein, die festeste, leichteste und am besten verwendbarste Legierung (Aluminiumlegierung) für diesen Zweck zu ermitteln. K.

Referate.

A. W. Coster van Voorhut, Die Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd (Bakelit). (Dissertation, Delft; auszugsweise im Chem. Weekblad **17**, 2—5.) Es wurde versucht, Einsicht in den Reaktionsverlauf zu gewinnen durch Viskositätsbestimmung der mit verschiedenen Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen erzielten Produkte. Diese lehrten, daß die stärkste Base auch die stärkste Kondensation verursacht, ferner daß die Säuren anders wirken als die Basen. Es gelang, bei der alkalischen Kondensation als Zwischenprodukt o- und p-Oxybenzylalkohol abzuscheiden. Die berechneten Mengen Phenol und Formaldehyd wurden mit O·5 Prozent H_2SO_4 zwei Stunden am Rückfluß erhitzt und unter Ersatz des entweichenden Wassers die nicht in Reaktion getretenen MM. entfernt. Aus dem Rückstand wurde Dioxydiphenylmethan (F. 160,2°) isoliert. Ein Teil der Reaktion ist durch die Formel definiert:

$$C_6H_5OH + CH_2O = C_7H_8O_2$$
$$C_7H_8O_2 + C_6H_5OH = C_{13}H_{12}O_2 + O_2$$
$$\text{oder } 2\,C_7H_8O_2 = C_{13}H_{12}O_2 + CH_2O + H_2O.$$

Bakelit ist danach hauptsächlich Dioxydiphenylmethan (vielleicht in polymerisierter Form) mit Spuren Phenol und Formaldehyd in fester kolloidaler Lösung. (Nach Chem. Zentralblatt.)

Caille, Abel, Zelluloseazetat. Beobachtungen und kritische Bemerkungen zu der Arbeit von M. Deschiens. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1920, S. 10577—10578.) Verfasser will einige Irrtümer dieser Arbeit, die geeignet sind, die Einschätzung der Handelsprodukte zu verwirren, richtig stellen. R. und C. teilen in ihrem Buch „Zellulose" die Zelluloseazetate in zwei Klassen und zwar 1. in die allein in Chloroform, Tetrachloräthan und Methylformiat löslichen Azetate, deren Gehalt an Essigsäure zwischen 52,6 und 59,4 Prozent beträgt, und 2. in diejenigen Zelluloseazetate, die in den genannten Lösungsmitteln und noch mehr in Azeton und Methylazetat löslich sind und deren Gehalt an Essigsäure zwischen 52,5 bis 48,7 Prozent schwankt. Deschiens erklärt, daß eine Beziehung zwischen dem Azetylgehalt der Azetate, ihrer Löslichkeit und Viskosität festgestellt werden könne. Ferner sagt Deschiens, daß die Anwesenheit von Schwefelsäure oder Sulfat in dem Zelluloseprodukt dessen Unbeständigkeit hervorbringe. In normalem Zelluloseazetat findet sich aber nur gebundene Schwefelsäure. Deschiens bemerkt, daß diejenigen Zelluloseazetate, die am löslichsten sind, den geringsten Schwefelsäuregehalt aufweisen und am besten der Einwirkung der Wärme widerstehen, als die besten betrachtet werden müssen. Verfasser hat diese Behauptung geprüft und festgestellt, daß dasjenige Azetat das beste Produkt ist, das sich am besten ohne Zersetzung hält. Die Azetate, die einen starken Gehalt an gebundener Schwefelsäure haben, zersetzen sich rasch und zwar schon bei sehr niedriger Temperatur. Der Zersetzungspunkt eines Zelluloseazetats gestattet die Beständigkeit des Produktes gegenüber Wärme zu schützen und gibt gleichzeitig die zeitliche Beständigkeit an. Zum Schluß sagt der Verfasser, daß er, vor die Frage gestellt, ein Zelluloseazetat einzuschätzen, seine Löslichkeit in Azeton oder Methylazetat und seinen Wärmezersetzungspunkt untersuchen würde und zwar ohne Rücksicht darauf, was über den Viskositätsgrad und die Klarheit des Produktes zu sagen wäre. K.

André Dubosc, Die Verwendung von Amido- und Aminoderivaten des Furfurols bei der Vulkanisation. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1920, S. 10495—10505.) Das Vulkazol, dieser neueste Vulkanisationsbeschleuniger, wirkt energisch und ist ein sehr merkwürdiges Produkt. Es entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aldehyd Furfurol und gehört zur Gruppe der Hydramide. Es sind dies feste kristallisierte, in Wasser wenig, dagegen in Alkohol und Aether lösliche Körper, die sich beim Verdampfen zersetzen. Bei Einwirkung von kochendem Wasser oder verdünnter Säuren gehen sie zum Teil in den Aldehyd und die Ammoniakerzeuger: Hydrobenzamid, Hydrosodizylamid und Furfuramid über. Das Furfurol ist ein Aldehyd des heterozyklioden pentagonalen Kohlenwasserstoffes Furfuran von der Strukturformel.

```
CH——CH
‖    ‖
CH   CH
  \ /
   O
```

Das Furfuran findet sich in den Produkten der Holzdestillation. Polyalkohole liefern mit Salzsäure erhitzt das Furfurol:

```
CH——CH
‖    ‖
CH   C-CHO.
  \ /
   O
```

Woelker und Förster haben die Gegenwart des Furfurols in den Zuckerdestillationsprodukten festgestellt. Lange Zeit hat man geglaubt, daß das Furfurol nicht durch Gärung entstehe, sondern durch Einwirkung von Wärme auf die Maischen, oder durch Wirkung von Säuren, die bei der Verzuckerung verwendet werden, auf die Hülsen der Körner. Der Gehalt an Furfurol ist eine Funktion des Oxydationszustandes einer Zellulose und kann dazu dienen, die Menge Sauerstoff in dem Zellulosemolekül zu bestimmen. Der Gehalt an Furfurol der verschiedenen Rohzellulosen ist von ihrem Gehalt an Oxyzellulose und Pentose abhängig und schwankt zwischen 12 und 15 Prozent. Man behandelt diese Stoffe zwecks Herstellung des Furfurols, indem man sie mazeriert in einem Gemisch von Sulfochlorwasserstoff (erhalten durch Sättigen von gasförmiger Salzsäure mit Schwefelsäure von 51° Bé). Die Oxyzellulosen lösen sich darin. Dann verdünnt man die Flüssigkeit mit wässeriger Salzsäure von 8° Bé und unterwirft sie der Destillation. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat keine Reaktion des Furfurols mit Azetanilin oder Phlorogluzin ergibt. Nach der Neutralisation wird

das Rohprodukt in üblicher Weise rektifiziert. Es stellt sich dar als eine ungefärbte, unter dem Einfluß des Lichtes sich u. U. leicht braun anfärbende Flüssigkeit. Die Dichte dieser ist 1,1594 bei 0°. Ihr Siedepunkt ist 169°, ihr Molekulargewicht 96,03, ihre Bildungswärme beträgt 49,9 Kalorien und ihre Dampfdichte 3,34. Sie ist löslich in 11 Teilen Wasser von 15°. Mit Silberoxyd behandelt gibt das Furfurol Pyrolbrenzschleimsäure. Es folgt eine Aufführung der verschiedenen, mit Furfurol durchzuführenden chemischen Reaktionen. Ammoniak (2 Moleküle) gibt mit Furfurol (3 Moleküle) das Furfuramid. Dieses ist als Salz ein nadelförmiges oder gelbgefärbtes, in Wasser wenig, dagegen in Alkohol und Aether sehr lösliches Produkt. Kochendes Wasser und ebensolcher Alkohol zersetzen es in Aldehyd und Ammoniak. Bei Anwendung des Furfuramids als Vulkanisationsbeschleuniger darf der Kautschuk nie völlig trocken sein oder die Gemische müssen Kristallwasser enthalten. Wenn während der Wirkung dieses Beschleunigers die Walzen der Mischvorrichtung heißgehalten werden und nicht durch Einspritzen von kaltem Wasser abgekühlt werden, dann tritt die Zersetzung des Furfuramids in Furfurol und Ammoniak ein, d. h. es entstehen Dämpfe, die die Arbeiter außerordentlich belästigen und daher den weiteren Betrieb unmöglich machen. Die in Freiheit gesetzten Körper sind aber nicht giftig, und es gibt ein einfaches Mittel, um diese Zersetzung zu verhindern. Dies besteht darin, daß man trockne Substanzen anwendet und den Zusatz des Beschleunigers zu dem Vulkanisiergemisch nach Abkühlung der Walzen hinzusetzt. Diese Unannehmlichkeit tritt nicht ein, wenn man mit Furfurin, dem Isomeren des Furfuramids arbeitet. Wenn man nämlich das letztere in Abwesenheit von Luft schmilzt, erhält man eine braune, harzartige Masse, die zum größten Teil aus Furfurin besteht.

Die alkoholische Lösung des Furfuramids gibt, im Schwefelwasserstoffstrom behandelt, Thiofurfurol nach der Gleichung:

$$(C_4H_3O - CH)_3N_2 + 3\,H_2S = 3\,C_4H_3OCHS + 2\,NH_3.$$

Das Furfurin, das Isomere des Furfuramids, ist ein Alkaloid, wie das Chinin. Es zeigt gleichen Charakter wie das Benzhydramid, welches Amarin und das Anisohydramid, welches Anisin liefert. Um die Isomerisation herbeizuführen, bringt man das Furfuramid in überschüssige, verdünnte und siedende Pottaschelauge; nach 15 Minuten Kochen scheidet sich das Furfurin beim Abkühlen in Gestalt eines Oeles ab, das rasch zu Kristall erstarrt. Diese werden durch eine kochende Oxalsäurelösung aufgenommen; es bildet sich kristallisierendes Furfurinoxalat, das mit Ammoniak reines Furfurin ergibt. Letzteres bildet feine rhombische, weiße und seidige Nadeln, die das Aussehen des Koffeins haben.

Nach Bertagnini läßt man zwecks Gewinnung des Furfurins einen Strom trockenen Ammoniaks in das auf 110° C erhitzte Furfurol während einer Stunde eintreten. Japp & Robinson haben für das Furfurin folgende symmetrische Formel aufgestellt:

$$\left.\begin{array}{l} C_4H_3O - C - NH \\ C_4H_3O - C - NH \end{array}\right\rangle CH - C_4H_3O.$$

Claus dagegen schlug die unsymmetrische Formel:

$$\left.\begin{array}{l} C_4H_3O - CH - NH \\ C_4H_3O - CH - N \end{array}\right\rangle C - C_4H_3O \text{ vor.}$$

Das Furfurin ist wenig löslich in kaltem Wasser, dagegen löslich in 135 Teilen kochenden Wassers. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether, Azeton, Tetrachloräthan. Seine Lösungen reagieren alkalisch. Es schmilzt bei 116°, bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt unter Hinterlassung einer Spur Kohlenstoff.

Wie mit Ammoniak vereinigt sich das Furfurol mit verschiedenen Aminen, wie Anilin, Toluidin, Phenylamin, Benzidin, Dimethylanilin, Benzylamin, Piperidin, β-Naphthylamin und Phenylhydrazin. Die Wirkung des Furfuramids und des Furfurins während der Vulkanisation des Kautschuks ist folgende: Das Furfuramid enthält zwei Gruppen Zyanwasserstoff, die in Gegenwart von Schwefel zwei Moleküle Sulfozyanwasserstoff geben. In letzterer ist der Schwefel sechswertig, bei der Vulkanisiertemperatur dissoziiert sie und der Schwefel geht mit drei verschiedenen Molekülen des Kautschuks eine Verbindung ein. Der freigewordene Zyanwasserstoff bildet mit dem in dem Gemisch enthaltenen freien Schwefel Sulfozyanwasserstoff, der als Katalysator wirkt. — Die Wirkung des sechswertigen Schwefels gleichzeitig auf die Moleküle des Kautschuks auf einmal gestattet die Erhitzungsdauer auf $^2/_3$ der üblichen Dauer zu vermindern.

Der Zerfall des Furfuramids führt außerdem zur Bildung dreier Furfurangruppen. Sei es die Wirkung des Schwefels, sei es die Wirkung des sich immer während der Vulkanisation bildenden Schwefelwasserstoffes, es bildet sich Thiofurfurol. Man weiß ferner, daß das Furfuran dank seiner freien Aethylenbindungen geeignet ist, sich mit zahlreichen Körpern, deren freie Valenzen es zu sättigen vermag, zu kondensieren. Unter diesen Bedingungen ist es wahrscheinlich, daß das Thiofurfurol sich direkt mit dem Kautschuk verbindet, in dem es eine freie Valenz des Dimethyloktadiens sättigt. Diese Hypothese stimmt überein mit den Ideen einer großen Anzahl Chemiker, wie Grantham und Eaten, Stévens, Spence, Kratz und Peachey, welche also meinen, daß die Beschleuniger oder ihre Zersetzungsprodukte geeignet sind, sich mit dem Kautschuk, wenigstens teilweise, zu verbinden. Die beiden anderen Furfurangruppen bilden mit dem Schwefel Thiodifurfuran, in dem ein sechswertiges Schwefelatom in jeder Gruppe die freien Valenzen der beiden Kohlenstoffatome sättigt. Dieses Thiodifurfuran ist wenig beständig und wirkt bei der Vulkanisiertemperatur als Katalysator. Die beiden Furfuranmoleküle, die einen Augenblick sich in Freiheit befinden, bilden wieder Thiodifurfuran mit dem Schwefel des Gemisches. Mit dem Furfuramid oder besser seinen Zersetzungsprodukten kommen also in das Gemisch drei Beschleunigermoleküle, die katalytisch wirken, nämlich 1. zwei Moleküle Schwefelzyanwasserstoff, 2. ein Molekül Thiodifurfuran, 3. ein Molekül Thiofurfurol. Ein Gemisch von 45 Teilen Kautschuk, 50 Teilen Zinkoxyd, 4 Teilen Schwefel und 1 Teil Furfuramid wurde bei 3 Atmosphären Druck bei 135° in 20 Minuten vulkanisiert. Die Steigerung auf die Vulkanisationstemperatur, die 10 Minuten erforderte, ergab, daß tatsächlich nur 10 Minuten zum Vulkanisieren selbst erforderlich waren. Während das Gemisch ohne Zusatz des Furfuramids, nach Erreichung der Vulkanisationstemperatur (nach 10 Minuten) eine Stunde zum Vulkanisieren brauchte. Der Vulkanisationskoeffizient war 2,574. Die Herabsetzung der Vulkanisierzeit bei Anwendung von Furfuramid betrug 70 Prozent der Gesamtoperation und 85 Prozent der eigentlichen Vulkanisierdauer.

Das Furfurin ergibt ebenfalls 2 Moleküle Schwefelzyanwasserstoff, zwei der bei der Vulkanisierung in Freiheit gesetzten Furfurankerne ergeben mit 1 Atom sechswertigen Schwefels Thiodifurfuran und der 3. Kern Thiofurfurol. Mit Furfuramid kann man, wie mit allen energischen Beschleunigern, die Menge des Schwefels in den Gemischen verringern und zwar auf eine Menge, die nur wenig diejenige übersteigt, die vom Kautschuk aufgenommen werden soll. K.

Peachy S. J., Ein neues Kautschukvulkanisierverfahren. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1920, S. 10559—10560.) Man setzt den Kautschuk, allein oder gemischt mit Füllstoffen oder Farbstoffen, nacheinander der Wirkung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes aus. Sie durchdringen auf dem Wege der Diffusion den Kautschuk und bringen dabei aktiven Schwefel hervor, der sich mit dem Kautschuk verbinden und ihn bei gewöhnlicher Temperatur vulkanisieren kann. Die Schwefelbildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S.$$

Dieses Verfahren ist nicht nur bei festem sondern auch bei gelöstem Kautschuk ausführbar. Die Behandlung einer solchen Lösung mit den beiden Gasen führt zu einer völligen Pektisation der Lösung, zur Bildung eines Gelees von vulkanisiertem, in dem Lösungsmittel verteiltem Kautschuk. Nach Verjagen des Lösungsmittels erhält man festen, völlig vulkanisierten Kautschuk ausgezeichneter Qualität. Letztere Ausführungsform kann geregelt werden, um einen Kautschuk von bestimmtem Vulkanisationsgrade hervorzubringen. Zu diesem Zwecke sättigt man eine Kautschukbenzinlösung bekannter Konzentration mit Schwefelwasserstoff, mischt dann eine bestimmte Menge einer Lösung von Schwefeldioxyd in Benzin hinzu, indem man die Menge nach obiger Gleichung bemißt, d. h. 1 Gewichtsteil SO_2 gibt mit einem Schwefelwasserstoffüberschuß in dem Kautschuk $1^1/_2$ Gewichtsteil aktiven Schwefels. Unter normalen Bedingungen verbindet sich dieser Schwefel mit dem Kautschuk unter Bildung von vulkanisiertem Kautschuk mit kleinen Spuren freien Schwefels. Der so vulkanisierte Kautschuk hat den Vulkanisationskoeffizient von etwa 2,5 und zeigt eine bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit und Zähigkeit. Dieses kalte Verfahren gestattet keine Depolymerisation. Noch sind die mechanischen und physikalischen Eigenschaften des auf dem beschriebenen Wege erhältlichen Produktes nicht vollkommen untersucht. Später werden die Resultate der abgeschlossenen Untersuchungen veröffentlicht werden. Ein wichtiges Merkmal des neuen Verfahrens besteht in der Unterdrückung der früher dem Fabrikanten aufgebundenen Einwände betreffend die Wahl der Füllmittel und Farbstoffe. Man kann dabei Teerfarbstoffe und -lacke, sogar Chlorophyll anwenden und reine Nüancen hervorbringen. Ferner können Füllstoffe, wie Lederabfälle, Holzspäne, Verwendung finden. Mit letzteren kann man einen Linoleum- und Lederersatz gewinnen. Die Kosten des Verfahrens sind im Vergleich mit den bekannten älteren Vulkanisierverfahren niedrig. K.

Bücher-Besprechungen.

Werkstoffe. Handwörterbuch der technischen Waren und ihrer Bestandteile. Unter Mitwirkung zahlreicher fachwissenschaftlicher Mitarbeiter herausgegeben von Professor Dr. **Paul Krais.** Erster Band A bis F. — Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig, 1921. Broschiert Preis M. 90.—, gebunden M. 115.—.

Der Hauptzweck des Werkes ist, dem Techniker wie dem Forscher ein handliches und zuverlässiges Nachschlagebuch zu bieten, in dem sie sich rasch und vollständig über die naturwissenschaftlichen, technischen und gewerblichen Eigenschaften der Werkstoffe und Klassen von Werkstoffen unterrichten können. Das Schema für die Behandlung der einzelnen Werkstoffe ist folgendes: Namen, chemische Natur, Morphologie, thermische Eigenschaften und Dichte, mechanisch-technische Eigenschaften, optische Eigenschaften, elektrische und magnetische Eigenschaften, sonstige physikalische Eigenschaften, chemisches Verhalten, physiologische Eigenschaften, Materialprüfung, Technologisches, Warenkunde, Volkswirtschaftliches, Wirtschaftsgeographisches, kurze Zusammenfassung der technischen und wirtschaftlichen Vorzüge und Mängel, Literatur. — Von größeren Arbeiten des ersten Bandes erwähnen wir solche über Aldehyde, Alkohol, Ameisensäure, Ammoniak und Ammoniumsalze, Amylalkohol und Amylazetat, Anilin, Antrachinon, Asphalt, Aether

Azeton, Azetylen, Braunkohlenteer, Brennstoffe (S. 122–152), Desinfektionsmittel, dann ein sehr ausführliches Kapitel (S. 194—310) über Eisen und Stahl, Faktis, Farbstoffe (S. 337—444), Fette und Oele (S. 445–516), Firnisse, Lacke und Trockenstoffe (S. 516–526). Aus den genannten größeren Kapiteln ist das Bestreben ersichtlich, nicht über jeden einzelnen Gegenstand sich eingehend zu verbreiten, was ja auch nicht möglich wäre und zur Zersplitterung führen würde; dagegen sind viele Einzel-Stichworte genannt unter Hinweis auf die betreffenden größeren Kapitel, die wiederum in numerierte Gruppen eingeteilt sind, z. B. Formol s. Aldehyde 1, s. Desinfektionsmittel 85, so daß man sofort in den größeren Kapiteln das Gesuchte findet. Das Buch wird allen denen, welchen die rein wissenschaftlichen und rein technologischen Werke nicht mehr genügen und die auch über Eigenschaften, Verwendung, Preise, Bezugsquellen, Einzelliteratur usw. sich unterrichten wollen, sehr willkommen sein. Der Herausgeber hat sich mit einem Stabe von über 50 Mitarbeitern umgeben, die alle Spezialisten in ihrem Gebiete sind, so daß Garantie für sachkundige Bearbeitung gegeben ist. Den Hinweisen nach scheint das Werk auf sieben Bände berechnet zu sein. — Jedenfalls wird die interessante Neuerscheinung viel Aufmerksamkeit erregen und zahlreiche Freunde finden. Der Verlag, dessen Inhaber Dr. A. Meiner dem Werke großes Verständnis entgegengebracht hat, hat das Buch sehr gediegen ausgestattet. —s.

Internationales Handbuch der Weltwirtschaftschemie. (Chem. Oekonomie 1913/14—1919/20.) Von Dr. **W. A. Dyes.** Band I, S. 1—752. Ausgabe D. — Selbstverlag des Herausgebers und Verfassers. Januar 1921. Auslieferung durch: Hopfsche Verlagsbuchdruckerei Gebr. Jenne G. m. b. H. in Wittenberg (Bez. Halle). Preis gebunden M. 125.—.

In einem lesenswerten Aufsatz: „Ueber das Studium der Wirtschaftschemie und der Geschichte der Chemie" weist Professor Dr. Großmann darauf hin, daß in Zukunft die Verbindung von fachlicher chemischer und wirtschaftlicher Vorbildung für Chemiker immer wichtiger wird und daß die Hochschulen diesem Bedürfnis Rechnung tragen sollten; merkwürdigerweise zeigten aber die rein wissenschaftlich arbeitenden Chemiker nur ein geringes Interesse an der chemischen Technik und ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung, während die Nationalökonomen ein größeres Verständnis für die Bedeutung der chemischen Technik hätten. Wie Schreiber dieses aus Erfahrung weiß, stehen die maßgebenden Hochschulprofessoren für wissenschaftliche Chemie auf dem Standpunkt, daß der Student der Chemie seine Zeit für das Experimentieren verwenden soll und daß technische und wirtschaftliche Vorlesungen nur eine Ablenkung bedeuten. Die Professoren der Volkswirtschaft wiederum erklären, daß es gewiß nützlich für Studierende der Nationalökonomie sei, chemisch-technische und chemisch-wirtschaftliche Vorlesungen zu hören, daß solche aber nicht in den Rahmen der juristisch-volkswirtschaftlichen Fakultät, sondern in den der philosophischen Fakultät, 2. Sektion paßten. Da nun keine der beiden Fakultäten die Wirtschaftschemie aufnehmen will und es keine Zwischenglieder zwischen den beiden Fakultäten gibt, so bleibt das Grenzgebiet der Wirtschaftschemie an den meisten Hochschulen ohne Vertreter. Hier zeigt sich aber nicht nur eine Schattenseite der scharfen Trennung unsrer Universitäten in Fakultäten, sondern es tritt auch ein Nachteil der Hochschulen als freie Selbstverwaltungskörper in Erscheinung. Es ist vornehmlich der Staat, der daran ein Interesse hat, daß möglichst viele junge Leute sich wirtschaftschemische Kenntnisse aneigneten; aber der Staat hat keinen Einfluß auf Zulassung von Privatdozenten an den Universitäten und die an letzteren dominierenden Zünftler haben in erster Linie — und meist ausschließlich — ein Interesse daran, sich selbst und ihre Schule zu entwickeln; gegenüber diesem sacro egoismo kann doch ein Wirtschaftschemiker ohne soundso viele experimentelle Arbeiten nicht aufkommen und muß den Versuch, zum Besten der jungen Studierenden einiges aus dem reichen ihm zuströmenden Material vorzutragen, aufgeben, wenigstens an einer mir vorschwebenden bestimmten Universität. Dies vorausgeschickt möchte ich das Handbuch der Weltwirtschaftschemie von Dr. Dyes warm begrüßen. Verfasser hat aus seinem Archiv eine Summe von wertvollen Mitteilungen zur Verfügung gestellt und in sehr übersichtlicher Weise leicht zugänglich angeordnet. Der 1. Band enthält beispielsweise einen ausführlichen Aufsatz über das Gebiet des Kampfers, Zelluloids und Films, sowie der Kunstseide, des Kunstleders usw. Da Literaturhinweise gegeben, auch Patente vielfach angeführt werden und die neuesten Statistiken und wirtschaftlichen Angaben bis 1919/20 mit benutzt worden sind, ist anzunehmen, daß dieses Werk in keinem Kontor oder Betriebe, der den modernen Anforderungen Rechnung tragen will, fehlen wird. Der Herausgeber und Verfasser hat mit der Bearbeitung und Herstellung dieses Werkes unter großen pekuniären Opfern eine außerordentlich umfangreiche Aufgabe auf sich genommen; es wird zum großen Teil von der Aufnahme in den Industrie- und Handelskreisen abhängen, ob das mühselige und kostspielige Werk weitergeführt werden kann. Da bereits vor der Veröffentlichung eine große Anzahl Subskribenten ihr Interesse für ein Werk dieser Art durch feste Vorausbestellung bewiesen haben, erscheint die Annahme begründet, daß das regelmäßige und dauernde Erscheinen eines solchen vielseitigen und die allerneueste wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Literatur umfassenden Werkes durch zahlreiche weitere Subskriptionen gewährleistet wird. —s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 334074 vom 3. März 1919. Alfred Queisser in Hamburg. Mittel zur Verhinderung des Beschlagens und Gefrierens von Fensterscheiben u. dgl. Gemäß der Erfindung werden stark hygroskopisch wirkende Salze, beispielsweise Chlorkalzium, eingebettet in einen festen durchsichtigen Träger, z. B. gehärtete Gelatine oder Viskose. Die Verwendung hygroskopischer Salze für den angegebenen Zweck ist an sich überhaupt neu. Zwar wurde bei der Herstellung von Pasten aus Glyzerin und Wachs während des Zusammenkochens wohl Aetznatron verwendet, doch dient dieses lediglich zur Erzielung einer Verseifung und tritt in dem Endprodukt als freies Salz nicht mehr auf. Das nach der Erfindung hergestellte Mittel besitzt den Vorzug völliger Unlöslichkeit und hygroskopischer Wirkung, ohne bei Wasseraufnahme selbst zu zerfließen. Wenn auch diese hygroskopische Wirkung der Salze durch ihre Einbettung in einen festen Träger scheinbar etwas herabgesetzt wird, so wird dieser hemmende Einfluß durch andere Momente wieder ausgeglichen. Die Wärmeisolationsfähigkeit des Trägers hat nämlich zur Folge, daß das Niederschlagen der Luftfeuchtigkeit viel langsamer vor sich geht als am Glase selbst und das Wasser daher Zeit hat, in den quellfähigen Träger einzudringen und von den in ihn eingebetteten Salzen aufgenommen zu werden. Das neue Mittel hat gewissermaßen die Eigenschaft eines vollkommen durchsichtigen Schwammes und außerdem wie ein solcher gegenüber dem Glyzerin den wesentlichen Vorteil, daß es die aufgenommene Feuchtigkeit bei erhöhter Lufttrockenheit oder -wärme wieder abgibt, also sich selbst regeneriert. Die Herstellung ist einfach: Es wird beispielsweise Chlorkalzium in genügender feiner Verteilung in Gelatine eingebracht und diese alsdann in bekannter Weise gehärtet. Das so entstehende Mittel wird entweder vor der Härtung in flüssigem Zustande auf das Glas in Form eines Ueberzuges aufgetragen und dann getrocknet oder nach der Härtung in Form von Platten, Folien o. dgl. auf dem Glase angebracht. K.

D. R. P. Nr. 334075 vom 5. März 1918. Dr. W. Köhl in Saarbrücken. Herstellung von Putz-, Polier- und Reinigungsmitteln. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß der feine Gasfiltergichtstaub trotz seiner weichen wolligen Beschaffenheit genügend Angriffsvermögen besitzt, um als Putz-, Polier- und Reinigungsmittel verwendet zu werden. Bei allen bisher verwendeten Putz-, Polier- und Reinigungsmitteln dienen als Grundlage mineralische Produkte, die durch Vermahlung und durch andere Maßnahmen auf den nötigen Feinheitsgrad gebracht werden müssen. Im vorliegenden Falle ist aber die überhaupt erreichbare äußerste Feinheit schon dem Produkt als solchem eigen. Gegebenenfalls bedarf es, um Spuren gröberer Bestandteile zu erreichen, eines einfachen Schlemmprozesses. Versuche haben gezeigt, daß der Gasfiltergichtstaub für sich allein oder in Verbindung mit den üblichen Reinigungsmitteln, wie Stearinöl, Seife, Wachsen, Wasser, Spiritus, Oelen, Ammoniak usw. ein Putz-, Polier- und Reinigungsmittel ist, das den höchsten Ansprüchen genügt. Gegenüber der schon früher als Putzmittel verwendeten Kohlenasche bedeutet die Verwendung des Gasfiltergichtstaubes einen technischen Fortschritt. Schon das Schlemmen der Kohlenasche ist eine schwer auszuführende Operation, weil die gröberen Teile derselben wegen ihrer Porosität auf dem Wasser schwimmen. Die schließlich erhaltenen feinsten Teilchen behalten immer einen sandigen Griff, während der mit Wasser verriebene Gasfiltergichtstaub ohne weiteres eine graue Salbe liefert, die vermöge ihrer Glätte den Eindruck eines Schmiermittels macht. Bei einem Vergleich zwischen feinst pulverisierter und geschlemmter Kohlenasche einerseits und mit Wasser angerührtem Gasfiltergichtstaub anderseits unter sonst gleichen Zusätzen und Versuchsbedingungen ergab das erstgenannte Putzmittel eine streifige trübe Politur, während Gasfiltergichtstaub sofort eine spiegelblanke Hochglanzpolitur ergibt. K.

Brit. Patent Nr. 131647. R. Gilmour und W. Dunville & Co., Ltd. Zelluloseazetatlösungen. Zum Leimen von Zelluloseazetatfabrikaten stellt man aus Azetataldehyd mit anderen Zelluloseazetatlösungsmitteln geeignete Lösemittel her. Zum Beispiel verwendet man: 36 Volumina Azetaldehyd, 36 Volumina Isobutylazetat, 28 Volumina Eisessig. K.

Brit. Patent Nr. 132283. H. Dreyfus. Produkt aus Zelluloseazetat. Xylenolmonomethylsulfonamide oder Xylenolmonoäthylsulfonamide, die bei gewöhnlicher Temperatur oder unter 0° flüssig sind oder Gemische dieser werden allein oder nach Zusatz anderer geeigneter Stoffe eventuell mit Triphenyl- oder Trikresylphosphat gemischt als Lösungsmittel oder Plastifizierungsmittel für Zelluloseazetat zwecks Herstellung von Ueberzugsmitteln, Films, Zelluloid, Kunstseide usw. verwendet. Verwendet man Xylenolalcylsulfonamide, so erhält man Produkte, die sich wie Gewebe zusammenfalten lassen. K.

Amerikan. Patent Nr. 1315393. J. Ostenberg. Verfahren zum Lösen von Zellulose. Man löst die Zellulose in einem Gemisch von Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure. K.

Amerikan. Patent Nr. 1316958. S. M. Jones. Mercerisierverfahren. Die Baumwolle wird in Baumwolle und Kunstseide (Viskose) enthaltenden Produkten, ohne die Viskose zu verändern, mercerisiert, unter Zusatz eines monohydrischen mischbaren Alkohols zu der Alkalilauge. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 325 543 vom 9. August 1917. Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft in Berlin und Dipl.-Ing. Fritz Seidenschnur in Charlottenburg. Verfahren zum Konservieren von Holz. Die Erfindung bezweckt nun den Trocknungs- und Konservierungsvorgang von den Witterungsverhältnissen ganz unabhängig zu machen; sie ermöglicht es durch Verwendung der bei der Bearbeitung der Hölzer entfallenden Abfälle sogar frisch aus dem Floßverbande kommende Hölzer, oder auch frisch geschlagene, zur Mühle angelieferte Hölzer nach dem Schnitt nach kürzester Zeit verladebereit herzustellen, wobei ein Verblauen unmöglich gemacht wird. Die zur wirksamen Imprägnierung des Holzes erforderlichen konservierenden Stoffe werden hierbei aus den bei der Bearbeitung in großen Mengen entstehenden Abfällen gewonnen. Man hat bereits vorgeschlagen, ganz frisches Holz einem künstlichen Trockenprozeß zu unterwerfen, und zwar mittels einer Vorrichtung, die es ermöglicht, das Holz im geschlossenen Behälter unter Druck zu erhitzen, wobei die Luft aus den Poren vertrieben, dafür aber die im Holze enthaltenen Säfte, die sich unter zunehmendem Druck angeblich verändern, durch dasselbe gleichmäßig verteilt werden sollen (Patent Nr. 2296). Darum handelt es sich im vorliegenden Falle nicht, vielmehr werden nach der Erfindung alle abfallenden Holzabfälle, wie Sägemehl, Borke, Schwarten usw., einem mit eingesetzter Schwelkammer bezw. mit ausgedehnter Vorschwelung versehenen Generator zugeführt und in diesem verschwelt bezw. vergast. Die entstehenden Schwel- oder Generatorgase können direkt zur Holztrocknung dienen, oder sie werden als Brennstoff zur Erzeugung des Betriebsdampfes unter die Dampfkessel geführt und dort verbrannt. Die Abhitze der Feuergase führt man dann in langgestreckte Trockenkanäle (ähnlich den in der Ziegeleiindustrie bereits verwendeten) und führt in diesen, in dem bekannten Gegenstromprinzip, das auf Transportwagen befindliche Holz den Abgasen entgegen; es werden so die Wärmemengen zur Trocknung der frisch aus dem Sägegatter kommenden Schnitthölzer oder der in anderer Weise bearbeiteten Hölzer restlos ausgenutzt. Durch diese Art der Holztrocknung wird ermöglicht, daß der Trocknungsprozeß ganz allmählich einsetzt und sich erst nach und nach steigert, wodurch Rißbildung verhütet wird. Durch diese gleich nach dem Schnitt erfolgende Trocknung werden den holzzerstörenden Lebewesen die Voraussetzungen für ihre Entwicklung entzogen, insbesondere wird ein sicherer Schutz gegen Verblauen erreicht. Das Verfahren ermöglicht es, wie erwähnt, sämtliche Holzabfälle, einschließlich des Sägemehls dem Holzimprägnierungsprozeß nutzbar zu machen. K.

D. R. P. Nr. 325 657 vom 12. April 1919. Dr. Martin Kleustück in Dresden. Verfahren zum künstlichen Altern (Reifen) von Werkholz. Zusatz zum Patent Nr. 323 973. Das Aufbereitungsverfahren des Patents Nr. 323973 zielt auf das künstliche Altern (Reifen) des Holzes, insbesondere die Oxydierung der Saftstoffe und von diesen wiederum des Lignins ab. Insoweit bei diesem Verfahren Ammoniak und Formaldehyd verwendet werden, geschieht es zu dem Behufe, die Einwirkungsprodukte des Ammoniaks auf den Formaldehyd als kräftig wirkenden Katalysator zu benutzen. Es ist deshalb quantitativ, wie es auch aus den bezüglichen Angaben der Beschreibung hervorgeht, nur an die Verwendung solcher Ammoniakmengen zu denken, wie sie durch die Umsetzung mit Formaldehyd erfordert werden. Der bekannte Umstand, daß derlei Umsetzungen nicht quantitativ verlaufen, weist sogar auf die Verwendung von Formaldehyd im Ueberschuß hin, um die als Katalysator erforderliche Menge von Methylamin bezw. höheren Methylierungsstufen sicher zu erreichen. Es wurde bei weiteren Arbeiten gefunden, daß sich mit dem Altern oder Reifen des Holzes sehr gut eine kräftige und den Wert des Holzes für kunstgewerbliche Zwecke steigernde Verfärbung (künstliche Altersfärbung) des Holzes in demselben Arbeitsgange und ohne wesentliche Mehrkosten verbinden läßt, wenn man das Ammoniak in reichlichem Ueberschuß verwendet. Beispiele: 1. Behandlung von Kiefer mit Luft, Formaldehyd und Ammoniak. In den mit Luft und Holz gefüllten Kessel wurden 30 ccm Formaldehyd (von 40 Prozent) und 75 g kohlensaures Ammoniak eingebracht. Das spezifische Gewicht des behandelten Holzes sank von 0,85 auf 0,59. 2. Behandlung von Eiche mit Luft, Trioxymethylen und Ammoniak. In den mit Holz und Luft gefüllten Kessel wurden 15 g festes Trioxymethylen und 100 g kohlensaures Ammoniak eingebracht. Das spezifische Gewicht sank von 0,93 auf 0,81. K.

D. R. P. Nr. 332 908 vom 3. März 1920. Firma Herbig-Haarhaus in Köln-Bickendorf und Dr. Werner Hoffmann in Köln-Braunsfeld. Verfahren zum Imprägnieren und Grundieren von Holz. Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren, in einfacher und billiger Weise die Wirkung des Leinöls oder der Porenfüller zu ersetzen. Das Verfahren besteht darin, daß man das Holz mit einer Alkalinaphthenatlösung tränkt und aus dieser durch Metallsalzlösungen die entsprechenden Metallnaphthenate ausfällt. Beispielsweise kann das Verfahren folgendermaßen ausgeführt werden. Eine je nach Belieben verdünnte neutrale oder schwach alkalische, wässerige Lösung von naphthensaurem Alkali oder Ammoniak wird in geeigneter Weise durch Aufstreichen oder Tränken auf das zu behandelnde Holz aufgetragen. Nachdem die Lösung gut eingezogen und etwas angetrocknet ist, wird in ähnlicher Weise eine stark verdünnte Lösung eines Metallsalzes, z. B. Eisensulfat oder Aluminiumsulfat aufgetragen. Es bildet sich dabei im Holz eine stark Wasser abstoßende Schicht von Metallnaphthenat, die an sich schon einen guten Schutz für das Holz bietet, ohne es in seiner Struktur stark zu ändern oder gar aufzurauhen. Das Wesentliche ist aber, daß sich diese Schutzschicht sehr gut überstreichen läßt. Bei der Verwendung von trocknenden Oelfarben ist dabei jedoch noch ein störender Umstand zu beachten. Hat man als fällendes Metallsalz, wie oben geschildert, Eisensulfat oder Aluminiumsulfat verwendet, so macht man die Beobachtung, daß nachfolgende Oelfarbenanstriche erheblich langsamer trocknen als mit der gleichen Farbe gestrichene rohe oder leinölgetränkte Hölzer. Es wurde nun weiter gefunden, daß dieser bisweilen störende Nachteil sich leicht beheben läßt, wenn man als fällende Metallsalze ganz oder teilweise geeignete Salze des Bleis, Zinks, Mangans oder Kobalts benutzt. Es läßt sich dieser Zusatz derartig bemessen, daß man die Trockenzeit sogar willkürlich abstimmen kann. An und für sich ist die trocknende Wirkung der Verbindungen dieser Metalle bekannt, doch kommt diese reine Sikkativwirkung bei dem neuen Verfahren nicht in Frage, da die verwendeten Oelfarben bereits das Optimum an Trockenstoffen enthielten, wie die Kontrollversuche auf rohem oder leinölgetränktem Holz zeigten. Die auf den nach dem neuen Verfahren grundierten Hölzern aufgetragenen Farbenanstriche zeigen eine schön gleichmäßige Oberfläche, haften sehr fest und erweisen sich als sehr witterungsbeständig. K.

Oesterr. Patent Nr. 82228. George Llewellyn Davies und Walter Edwin Windsor-Richards in London. Verfahren zur Erzeugung eines für die Herstellung von Farben o. dgl. geeigneten Grundstoffes. Die durch Spaltung von Teer o. dgl nach dem Patent Nr. 65939 gewonnenen leichteren Oele werden einem weiteren Trennungsverfahren unterworfen, durch die die leichter siedenden Anteile von dem in geeigneten Lösungsmittel (Naphtha, Benzol, Toluol) löslichen pechähnlichen Stoff abgesondert werden. Zu dem Zwecke säuert man die obengenannten Oele an und vermischt sie dann mit Petroleum. Es scheidet sich ein löslicher pechähnlicher Stoff ab, von dem der leichtflüssige Teil abgegossen wird. Durch Abdestillieren erhält man aus dem leichtflüssigen Teil einen braunfarbigen, löslichen Rückstand, der sich ebenfalls zur Herstellung von Firnis oder Farbe eignet. Anstatt anzusäuern und Petroleum zuzusetzen, kann man auch bis 50 Prozent Terpentinöl, Kerosen o. dgl. zumischen, wodurch ebenfalls ein schwarzer Rückstand ausfällt, während die überschwimmende Flüssigkeit beim Abdestillieren den braunen Rückstand gibt. Man kann endlich auch die Oele destillieren. Es verbleibt dann der pechähnliche Rückstand. K.

Brit. Patent Nr. 129630. Etablissement Hutchinson. Herstellung eines Lackes. Zum Ueberziehen von verschiedenen Körpern, Geweben, Ballonhüllen, ferner zum Befestigen von photographischen Bildern auf irgend welchen Unterlagen stellt man aus Azetatzellulose, Kautschuk und Chlorkohlenwasserstoffen (und eventuell Schwefelchlorür) Lösungen her. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Schweizer. Patent Nr. 85076. Bakelite-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines hartgummiähnlichen Stoffes. Furfurol wird mit Phenol und einer Säure (konzentrierte Schwefelsäure, gasförmige Salzsäure oder Säure abspaltende Halogenverbindungen, Epichlorhydrin, Tetrachlorkohlenstoff usw.) in einer geschlossenen Form langsam bis 150° C erhitzt. K.

Schweizer. Patent Nr. 86308 Bakelite-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin (Zusatz zum Patent Nr. 85076). Verfahren zur Herstellung eines hartgummiähnlichen Stoffes. Furfurol wird im Gemisch mit Kresol und einer Säure oder von Säure abspaltenden Halogenverbindungen (Epichlorhydrin, Azetylentetrachlorid, Tetrachlorkohlenstoff usw.) auf 150° C erhitzt. K.

Schweizer. Patent Nr. 85673. Joachim Frenz in Cöln-Nippes. Verfahren zur Herstellung einer säurebeständigen und wasserdichten Masse. (Zusatz zum Patent Nr. 81318.) Aufsaugefähige Stoffe werden fein zerpulvert, vollkommen gemischt mit hydraulischen Bindemitteln und stark erhitzt und bis zur Sättigung mit Paraffin getränkt. Hierauf setzt man eine in heißem Zustande hergestellte und dann abgekühlte Lösung von bituminösen Produkten (Asphalt, Goudron, Teer, Baumharz, Wachs) in geeigneten Lösungsmitteln zu und verrührt das Ganze bis zur streichfertigen Konsistenz. K.

Amerikan. Patent Nr. 1316311. H. A. Levey. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Zellulosemasse. Fettsäureester der Zellulose werden mit Nitrozellulose und mit in dieser löslichen, aber in den ersteren unlöslichen, dem Endprodukt Biegsamkeit und Festigkeit verleihenden Stoffen gemischt. K.

Technische Notizen.

Die Patente über Holzkonservierung. Dr. **Fr. Moll.** Der Holzschutz ist ein verhältnismäßig kleiner Ausschnitt aus dem großen Gebiete der Technik; kaum der tausendste Teil aller erteilten Patente beziehen sich auf den künstlichen Schutz des Holzes gegen Fäulnis, Tiere und Feuer. Aber gerade in ihrer Kleinheit und Abgeschlossenheit bietet diese Gruppe ein ziemlich getreues Abbild der Patentliteratur im ganzen. Holzschutzpatente sind uns schon aus alter Zeit überkommen, nur wurden sie früher nicht Patente, sondern Pri-

vilegien genannt; das älteste Holzschutzprivileg wird von Sellius (1632) in seinem Werke über die Bohrmuschel erwähnt; es war ein Anstrich für Hafenpfähle und scheint in Holland erteilt worden zu sein. Dann folgt ein amerikanisches Privileg aus dem Jahre 1737. In den englischen Patentlisten finden sich solche über Holzschutz aus den Jahren 1737, 1754, 1772, 1782 und 1791; als Frankreich durch Napoleon I ein Patentgesetz erhalten hatte, folgten auch bald französische Holzschutzpatente. Um das Jahr 1830 beginnen die österreichischen, belgischen und russischen Privilegien. Wenn man die zahlreichen kleinen, teils heute noch selbständigen, teils größeren Staatsverbänden eingegliederten Staaten, wie Anhalt, Baden, die Kapkolonie, den Kirchenstaat, Hannover, Sardinien, Trinidad, außer Betracht läßt, so fängt eine neue Zeit der Patentgesetzgebung erst wieder nach 1870 an. In schneller Folge erscheinen Patente in Deutschland, Dänemark, Schweden, Ungarn, Norwegen, der Schweiz usw. Die Zahl der alljährlich verteilten Patente auf Holzschutz ist seit 1800 in ständigem Zunehmen begriffen. Waren es bis zum Jahre 1800 kaum mehr als 7 Patente, so folgten in den nächsten 20 Jahren wieder 7, im Zeitraum von 1820 bis 1830 abermals 7 und dann bringt jedes neue Jahrzehnt annähernd die Hälfte mehr Patente als das vorangegangene. Es erschienen Patente auf Holzkonservierung in den Jahren

1830 – 1840	64	1870 – 1880	373
1840 – 1850	147	1880 – 1890	563
1850 – 1860	242	1890 – 1900	1033
1860 – 1870	357		

Bis zum Jahre 1913 beträgt die Zahl der Holzschutzpatente rund 3200, durch die etwa 2000 verschiedene Verfahren geschützt werden sollten. In der sehr reichhaltigen Sammlung des Patentamtes zu Berlin finden sich Nachweise über Patente und Privilegien aus mindestens 54 Staaten. Von diesen haben 37 Holzschutzpatente erteilt. Ein Vergleich der Zahl der überhaupt erteilten und der Holzschutzpatente in den einzelnen Staaten ist in der folgenden Nachweisung enthalten, die nach den Unterlagen des Patentamtes angefertigt worden ist. Die Staaten gliedern sich dabei fast von selbst in einige Gruppen. Obenan steht Amerika mit 1,1 Millionen und England mit 850000 Patenten; beide Länder haben auch die größte Zahl der Holzschutzpatente (505 und 544). Wenn man aber das Verhältnis dieser Zahlen zur Gesamtzahl berechnet, so findet man, daß England und Amerika die verhältnismäßig geringste Zahl aufweisen (1 auf 2200 und 1 auf 1550). Ueber 100000 Patente haben weiter Italien, Oesterreich, Frankreich, Belgien, Deutschland und Canada. Die Holzschutzpatente erreichen bei ihnen Zahlen über 100. Das Verhältnis bei Frankreich, Belgien, Deutschland und Canada bewegt sich in der Nähe des Gesamtverhältnisses von 1 zu 1270. Auffallig ist der große Anteil von Holzschutzpatenten in dem holzreichen Oesterreich und dem holzarmen Italien. Für Oesterreich ist er jedenfalls eine Folge der stark entwickelten Holzindustrie, wie sich denn ein gleiches auch bei den anderen großen europäischen Holzländern findet (Rußland, Schweden, Norwegen, Finnland). In Italien dürfte er mit der Einrichtung der verlängerbaren Jahrespatente zusammenhängen.

Das Gesamtgebiet des Holzschutzes zerfällt in eine große Zahl von Unterabteilungen. Auch da verlohnt es sich, die Verteilung näher zu betrachten. Die größte Gruppe bilden die Feuerschutzpatente (500), zu denen Oesterreich und England allein je 80 beitragen. Die nächststärkste Gruppe sind die Anstriche (351), zu denen wieder England den größten Anteil stellt, meist, wie es naheliegt, Anstriche zum Schutze hölzerner Schiffsböden. Weiter folgen die Patente auf Schutz von Holz durch Filtration, d. h. Durchpressen von Lösungen in der Längsrichtung der Fasern, die man nach dem ersten Erfinder auch Boucherie-Patente nennen kann. Dann kommen Patente auf Lösungen der verschiedensten Metallsalze (179), deren fast 100 genannt werden, auf Schutzverfahren im Zylinder mit Druck und Vakuum (142), auf Ablagerung fester Stoffe im Holze (133), auch Metallisieren oder Paynisieren genannt; auf Herstellung von Teererzeugnissen und ähnlichen Oelen zur Imprägnierung (120) und auf Schutzverfahren durch Räuchern oder Behandlung des Holzes mit Gasen und Dämpfen (112).

Die Gesamtzahl aller bisher erteilter Privilegien und Patente beträgt rund 4 Millionen; davon kommen auf Holzschutzpatente etwa 3800, d. h. eines auf je 1220. Der jährliche Zuwachs an Patenten ist zur Zeit fast 100000 mit etwa 100 Holzschutzpatenten. Weitaus die größte Mehrzahl dieser Patente bringt es allerdings nicht zu längerer Lebensdauer. Die meisten verschwinden nach sehr kurzer Zeit, und nur sehr wenige erlöschen erst nach Ablauf der gesetzlichen Höchstfrist. Ganz eigenartig ist es, daß sich beim Holzschutz bisher immer noch die Verfahren, die vor fast 80 Jahren in Anwendung kamen, des größten Ansehens erfreuen. Es hat daher den Anschein, als ob ihre Erfinder tatsächlich durch irgend welche glücklichen Umstände die Maßnahmen vorschlugen, welche schlechterdings kaum zu übertreffen sind. Von den öligen Stoffen hat bisher keiner das Teeröl zu ersetzen vermocht und hinsichtlich der Metallsalze sind bisher alle Bemühungen, das Sublimat durch andere Salze zu verdrängen, vergeblich gewesen. Von allen den hunderten seit dem Jahre 1840 erteilten Patenten haben nur drei bisher ähnliche Bedeutung zu erringen vermocht, wie das Teerölverfahren nach Bethell und die Sublimattränkung nach Kyan. Im Jahre 1902 wurde das Rüpingverfahren eingeführt, welches es ermöglicht, statt der Bethellschen Volltränkung das Holz mit geringen Oelmengen vollständig zu durchtränken. Seit 1909 werden im deutschen Bergbau die mit Natriumfluorid zusammengesetzten Wolmanschen Salzgemische in immer steigender Menge benutzt.

Endlich hat die alte Kyanisierung seit einigen Jahren eine wertvolle Abänderung durch die „verbesserte Kyanisierung" gefunden, indem der 0,66 prozentigen Sublimatlösung 1 Prozent Fluornatrium zugesetzt wird. Für deutsche Verhältnisse sind gegenwärtig diese drei zuletzt genannten Verfahren „das Rüping-Verfahren, die Fluornatrium-Salzgemische (nach Wolmann—Rütgers) und die verbesserte Kyanisierung" (Verfahren der deutschen Holz-Imprägnierungs-Gesellschaft) diejenigen, welche die Industrie beherrschen. Von diesen dreien kann gelten, daß sie keine Erfindungen im üblichen Sinne des Wortes sind, sondern Verfahren, welche durch langes und mühevolles Studium und genaue Beobachtung im Betriebe aufgebaut und ausgebaut worden sind.

Land	a Gesamtzahl der Patente	b Holzschutz-Patente	Erteilung des ersten regelmäßigen Patentes Jahr	Verhältnis von a:b 1 zu rund
Argentinien	8000	12	1900	670
Australien	12701	6	1904	2100
Baden	1585	6	1844-71[1])	260
Bayern	3578	4	1843-71[1])	900
Brasilien	?	1	1855	—
Belgien	282932	256	1830	1100
Britisch Guyana	28	—	1800-69[1])	—
Canada	154000	111	1824	1390
Kap der Guten Hoffnung	18	—	1860-69[1])	—
Ceylon	141	1	1859-80[1])	140
Cuba	2118	?	1907	—
Dänemark	18324	45	1895	410
Deutschland	278950	214	1877	1300
England	852719	544	1617 (1852)[2])	1570
Finnland	5060	20	1833	250
Frankreich	469100	378	1791	1240
Hannover	671	1	1842-66[1])	670
Jamaika	80	—	1736-1880[3])	—
Japan	23086	19	1886	1210
Indien	1383	6	1848	230
Italien	144500	210	1855	690
Luxemburg	10471	25	1880	420
Mauritius	169	1	1835-73[1])	170
Mexiko	?	?	1903	—
Neufundland	36	?	1850-66[1])	—
Neuseeland	419	?	1860-79[1])	—
Neusüdwales	739	1	1856-80[1])	740
Niederlande	?	7	1855	—
Norwegen	24090	69	1886	350
Oesterreich	178880	352	1820 (1852)[2])	510
Portugal	15042	23	1852	650
Preußen	3671	—	1843-77[1])	—
Queensland	?	19	?	—
Rußland	27732	64	1814 (1897)[2])	430
Sachsen	5000	5	1843-77[1])	1000
Sardinien	1018	3	1848-64[1])	340
Schweden	36093	86	1885 (1830-55)[3])	420
Schweden-Norwegen	6517	?	1842-82[1])	—
Schweiz	63758	49	1888	300
Spanien	59262	24	1877 (alte ?)[3])	2470
Tasmanien	122	—	1859-79[1])	—
Trinidad	50	?	1852-67[1])	—
Türkei	?	1	?	—
Ungarn	66160	74	1896	900
Victoria	11064	20	1855	550
Vereinigte Staaten	1115475	505	1790 (alte ?)[3])	2200
Westaustralien	?	10	?	—
Württemberg	4647	4	1842-78[1])	1160
Zusammen	3889389	3177	Durchschnittsverhältnis 1 zu 1220	

[1]) Im letzten der genannten Jahre wurde die Erteilung von Patenten aufgegeben.

[2]) Die eingeklammerte Zahl bezeichnet das Jahr, in welchem neue Patentgesetze erlassen und die Registrierung bezw. Veröffentlichung der Patente geändert wurde.

[3]) Vor der Veröffentlichung von Patenten wurden Privilegien erteilt, über die jedoch nur ungenügende Nachweise vorliegen.

Ein Fragezeichen in den einzelnen Spalten gibt an, daß Privilegien und Patente zwar erteilt, aber nicht veröffentlicht wurden. Auch die Register sind nicht, wie z. B. von Preußen, Bayern und Württemberg, in den großen Zusammenstellungen des englischen Patentamtes enthalten.

Praktische Rezepte zur Herstellung perlmutterartiger Ueberzüge auf Papier, Papiermachéwaren und ähnlichen Kunststoffen. Zur Herstellung irisierender Ueberzüge auf Papier, Papiermachéwaren usw. wird, wenn die Dekoration gleich in der Papierfabrik geschieht,

auf die noch feuchte auf dem Sieb der Papiermaschine befindliche Stoffbahn mittels geeigneter Schütt- oder Streuvorrichtung irisierende Perlmutterplättchen gestreut. Diese Plättchen, die je nach Bedarf groß oder klein sein können, werden durch die Gautschwalzen in die noch feuchte Papiermasse eingepreßt. Beim Passieren der Trockenzylinder trocknet das bis dahin feuchte Papier gänzlich aus und hält hierdurch die eingepreßten Perlmutterplättchen fest. Dieses Festhalten wird durch den dem Papier beigemischten Leim bewirkt bezw. unterstützt. Da sich das Einstreuen auch auf Zwischenräumen, schmale und breite Streifen, Diagonale usw. beschränken läßt, kann man also auf diese Weise eigenartige neue und dauerhafte irisierende perlmutterartige Effekte erzielen. — Eine mehr seidenartige, jedoch auch farbenschillernde Struktur nehmen Papierstoffe an, wenn man sie mit einer Mischung von 1000 Teilen Bariumhyposulfit, 2000 Teilen Wasser und 10—20 Teilen Gelatine bestreicht, der man etwas Fischsilberessenz beigefügt hat. Nach dem Trocknen haftet das Baryumhyposulfit fest auf dem Papier und kann dem Druck einer gravierten Walze oder Stanze ausgesetzt werden, wenn es sich um die Schaffung von reliefartigen Prägungen oder Zeichnungen handelt, wie dies z. B. bei Machéknöpfen usw. der Fall ist. Die Oberfläche des Papieres erhält dabei ein seidenglanzartiges, farbenschillerndes Aussehen. Wird die obige Mischung stärker mit Fischsilberessenz vermischt oder setzt man andere beliebige Farbstoffe hinzu, so lassen sich ganz vorzügliche Tönungen erreichen, ohne daß der Seideglanz an Wirksamkeit verliert. Bei der Herstellung von Machéwaren strebt man unter anderen auch eine perlmutterartige Struktur der Masse häufig an, ohne jedoch die gewünschten Erfolge zu erzielen. Auch diese Sache ist jedoch ziemlich einfach. Man versetzt in diesem Falle den Machébrei mit feinem Glimmermehl, das man aber nicht einfach zerkleinert, sondern vorher in einem Muffelofen gebrannt und eventuell auch Zinnsalzdämpfen ausgesetzt hat. Dieses Glimmermehl gibt der Papiermasse ein mehr metallisches Aussehen, gewinnt aber noch bedeutend an Ansehen, wenn dann die bekannten Irisfarbendekore durch opalisierende Zaponlacke auf der Oberfläche der Waren besonders zur Geltung kommen. F.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

54e. Sch. 58935. Max Schönbeck, Schandau a. E. Verfahren zur Herstellung einer bearbeitungsfähigen Masse aus organischen Rohstoffen. Zus. z. Anm. Sch. 56786. 22. VII. 20.

22b, 7. G. 50975. Julius Gürtler, Emmagrube, Kr. Rybnik, O.-S. Verfahren zum Ueberführen von heißem flüssigem Pech in verladbaren, kleinstückigen, festen Zustand durch Granulation in fließendem Wasser. 18. V. 20.

23b, 1. A. 29666. Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H., Berlin. Verfahren zur Gewinnung eines hochwertigen, viskosen Schmieröls und von Paraffin aus der hochsiedenden Fraktion des Generator- oder Tieftemperaturteers. Zus. z. Pat. 310663. 7. IX. 17.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin), Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. **O. Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. **W. Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von **Dr. Richard Escales.** (München)

1. Maiheft 1921	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (Anfang und Mitte d. Monats). Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich und die Länder der vormaligen öesterr.-ungar. Monarchie M. 20.—, einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— für die viergespaltene Achtpunktzeile. — Zusendungen für die Schriftleitung an Dr. Escales, München O. 8, Trogerstr. 15: für den Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heyse-Straße 26.	11. Jahrg. Nr. 9

INHALT:

Die industrielle Herstellung und Fabrikation kolloidaler Lösungen und Massen.

Von Dr. J. H. Frydländer.*)

Die feine Zerteilung (Dispersion) des Stoffes bis zur Feinheit kolloidaler Lösungen ist ein Verfahren, das z. Z. aus der Phase der Laboratoriumsmaßnahme in die des industriellen Verfahrens überzugehen im Begriff steht. Ein solcher dürfte von großer Bedeutung werden und eine große Anzahl neuer für viele Zwecke brauchbarer Produkte liefern. Auch dieses Verfahren hat eine stufenweise Entwicklung hinter sich.

H. Plauson und B. Block haben das Verdienst, dieses Verfahren ausgearbeitet zu haben. An der Hand von Veröffentlichungen der Genannten in der Chemikerzeitung 1920, S. 553—555 und 565—567 und in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1921, S. 25—30, sei es gestattet, ein Bild des derzeitigen Standes dieses interessanten Problems zu entwickeln.

Graham war der erste, der die besonderen Eigenschaften der Kolloide erkannte und sie in Gegensatz zu den Kristalloiden stellte. Die eine Sorte (Kristalloide) diffundieren durch gewisse Membranen, die andere (Kolloide) nicht. Die wissenschaftlichen Untersuchungen der letzten Dekaden haben zu der Erkenntnis geführt, daß es sich hier nicht um zwei Arten, sondern zwei Zustände der Materie handelt.

Der russische Chemiker von Weimarn entdeckte die allgemeinen Grundsätze, die es gestatten, jede Materie in den kolloidalen Zustand überzuführen. Selbst das Natriumchlorid (Kochsalz) kann in ein Kolloid verwandelt werden. Es wurde eine bisher vernachlässigte wichtige Tatsache, die die Eigenschaften der Materie beherrscht, erkannt, nämlich die Beziehung zwischen der Oberfläche und der Masse oder der Grad der Zerkleinerung der gegebenen Materie. In dem Maße nämlich, wie die Oberfläche sich vermehrt, gelangt die Oberflächenspannung zu einem Gesetz einer bestimmenden Größe, in Verbindung mit auftretenden elektrischen Entladungen; es tritt ein besonderes physikalisches Aussehen der Materie ein. Die Uebergänge zwischen den verschiedenen Graden der Feinheit des Stoffes sind stufenweise fortschreitend. Man gelangt von Pulvern großer zu solchen feinster Körnung, zu Suspensionen, zu Staub, zu Kolloiden, Molekül-lösungen, Ionenlösungen und endlich zu den Gasatomen.

Unter den heterogenen Systemen der zerteilten Materie sind diejenigen die interessantesten und wichtigsten, bei denen die äußere Phase, d. h. das Mittel, in dem die zerteilte Materie sich befindet, nicht Luft, sondern eine Flüssigkeit (Wasser) ist. Um diese Systeme handelt es sich in erster Linie in der Kolloidwissenschaft, obgleich auch die anderen Kombinationen großes Interesse hervorrufen. Zum Filtrieren verwendete man zuerst Papier von einer Dichte, daß noch Teilchen von $^{1}/_{1000}$ mm (1 μ) zurückgehalten werden. Zum Filtrieren der Kolloide braucht man aber Ultrafilter aus Kollodiumgelee von verschiedenem Nitrozellulosegehalt, die noch Körnchen von 1 bis $^{0,01}/_{1000}$ Millimeter (1 μ — 0,01 μ) zurückzuhalten vermögen. Molekül- oder Ionenlösungen mit Teilchen von weniger als $^{0,01}/_{1000}$ mm lassen sich durch Filtration nicht trennen. Es besteht eine Reihe von Zerteilungsgraden der Materie: Pulver, gröbere und feinere Emulsionen, kolloidale Lösungen, Molekular- und Ionenlösungen. Kolloidales Silber erreicht z. B. manchmal molekulare Feinheit, es gibt ferner metallisches Silber und Silbernitrat, mit Metall im Ionenzustande.

Kolloidales Silber erhält man nach dem Verfahren Bredigs oder auf ähnlichem Wege, indem man einen elektrischen Bogen zwischen zwei Silberdrähten, die in schwach alkalisches Wasser eingetaucht sind, bildet. Das kolloidale Metall bleibt im Wasser suspendiert. Man kann aber auch Silbernitrat reduzieren in Gegenwart organischer Stoffe; es entsteht eine kolloidale Silberlösung, indem sich das gebildete Silberion und -molekül zu metallischem, kolloidalem Metall verdichtet.

*) La Revue des Produits Chimiques, 24. Jahrg., Nr. 6 (März 1921), S. 173—182.

Plauson teilt die Herstellungsverfahren der Kolloide in die zwei Gruppen, deren erste (siehe das zuerst genannte Verfahren) mit Dispersion (a) organische Dispersionsmittel, b) kathodische Dispersion (Bredig) oder oszillatorische Entladungen, c) Wärme), während die zweite mit Kondensation arbeitet. Zu letzterer gehören die chemischen (Reduktion von Metallsalzen zu Metallen), elektrochemischen und photochemischen Reaktionen und die Molekülpolymerisationen.

Alle diese Methoden haben bis auf die Verwendung organischer Lösungsmittel in der Lack-, Harz- und Kautschukindustrie eine bedeutende industrielle Verwertung nicht gefunden.

Bis zu diesem Jahr hat eine allgemeine, industrielle Zerkleinerung (Dispersion), wie Plauson angibt, gefehlt. Man hat Kohle, Graphit, Erde und Zellulose noch nicht in den kolloidalen Zustand überführen können. Pulver mit einem Korndurchmesser von 0,008—0,001 mm hat man nur mit einem großen Aufwand an Energie herstellen können.

Dann gibt Plauson eine historische Zusammenstellung seiner Versuche auf dem beregten Gebiete. Diese führten ihn zur Anwendung von Stoßmühlen und einer Flüssigkeit (z. B. Wasser), in der die Zerkleinerung vorgenommen wird. Er fand ferner, daß zur kolloidalen Dispersion außerordentlich schnell rotierende Hammerorgane erforderlich sind. Die Versuche führten zur Konstruktion der „Kolloid-Mühle" durch den Ingenieur Block, einer Maschine, die durch die Firma Emil Paßburg in Berlin fabrikmäßig hergestellt wurde.

Am 11. September 1920 setzte Block im Verein Deutscher Chemiker die allgemeinen Prinzipien der mechanischen Zerkleinerung des Stoffes auseinander, auf denen seine Maschine aufgebaut ist. Er führte unter anderem aus, daß das wichtigste Moment bei der Zerkleinerung die Konzentration der Energie, die Heftigkeit des Stoßes ist. Eine Kugelreibmaschine von 1 Pferdekraft pro Stunde verbraucht in 24stündigen Arbeitstagen 72 Pferdekraftstunden.

Eine Blocksche „Kolloidmühle" dagegen kann die gleiche Energie im Verlauf einer Stunde liefern. Die elektrische Energie von 5000 Watt kann gebildet werden von einem Strom wie 1 Ampère und 5000 Volt oder einem Strom von 5000 Ampère und 1 Volt und hat dann je eine andere Wirkung. Im ersten Falle durchbohrt sie eine Isolierplatte von 1—2 mm Stärke leicht, nicht so im zweiten Falle. Es handelt sich nach Block darum, eine mechanische Energie unter einem erhöhten Potential unter gleichzeitiger Wirbelbewegung der Teilchen wirken zu lassen. Dies erzielt er, indem er das Zerkleinerungsorgan sehr rasch rotieren läßt und mit einer genügend flüssigen Beschickung arbeitet. In einer Trommel befindet sich eine mit Armen (Zähnen) ausgestattete zweite drehbare Trommel. Die Arme hämmern auf die den zu zerkleinernden Stoff enthaltende Flüssigkeit, indem sie letztere gegen eine gezahnte Wand schleudern. Die gezahnte Trommel befindet sich in einem luftverdünnten Raum. Die Flüssigkeit bildet einen Kranz, der gegen die Trommel gesaugt, dort durch die Zähne heftigen Stößen ausgesetzt wird, die ihn gleichzeitig gegen die einen Amboß darstellende, gezahnte Wand schleudern. Es werden also auf diese Weise immer neue Teilchen mit der Flüssigkeit gemischt und der hämmernden Wirkung der Zähne bei 40, 46 und mehr m in der Sekunde ausgesetzt. Dieses periodische Ansaugen hört sich von außen wie ein in regelmäßigen Zeitabschnitten wiederkehrender dumpfer Lärm an. Behandelt man hydrophile Stoffe, wie Zellulose in der Mühle, so explodiert die innere Flüssigkeit bei jeder Bewegung, indem sie einen Ausgang sucht und dadurch den Stoff zertrümmert. Zu diesen zerkleinernden Kräften kommen noch die durch die Arbeit der Maschine hervorgebrachte Wärme und die durch die Reibung entstandene Elektrizität, besonders wenn man mit nicht gutleitenden Flüssigkeiten arbeitet. Wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit 10 m in der Sekunde beträgt, so unterscheidet sich das Mahlen der in der Flüssigkeit suspendierten Materie nicht von demjenigen des in der Luft befindlichen Stoffes. Bei 20 m in der Sekunde erhält man schon Korngrößen von 0,0003 mm, bei 30 m in der Sekunde solche von 0,0001 mm und bei 40 m in der Sekunde ist die Zerkleinerung bis zur kolloidalen Größe angelangt. Das rotierende Organ kann man auf einen Umfang von 300 cm entsprechend einem Durchmesser von 95,5 cm bringen. Das bisher benutzte Material zur Herstellung der Trommel ist Stahl mit einer Reißfestigkeit von 4800 kg auf den Quadratzentimeter. Ein Stahl von 20000 kg Reißfestigkeit auf den Quadratzentimeter wird z. Z. geprüft. Um die Rotationsgeschwindigkeit herabzusetzen, sind zwei in entgegengesetztem Sinne rotierende Trommeln kombiniert worden.

Ferner bemerkt Plauson, daß man das Hämmern durch Reibung ersetzen kann. Dann erhält die Trommel Reibflächen an Stelle der Zähne.

In der brit. Patentschrift Nr. 155836 (Priorität vom 8. Februar 1919) von H. Plauson und J. A. Vielle sind verschiedene Kolloidmühlen beschrieben. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten dieser liegen nicht unter 2000 m in der Minute und können bis auf 1000 m in der Sekunde gesteigert werden.

Ferner wird eine andere Kolloidmühle beschrieben, in der die Beschickung achsial unter hohem Druck in den zwischen zwei sich in entgegengesetzter Richtung drehenden Scheiben gebildeten Raum eingebracht wird. Die untere dieser Scheiben wird durch Wasser gekühlt. Der Druck zwischen den Scheiben kann durch einen Hebel mit Gewicht geregelt werden. Die dispergierte Materie wird in eine Kammer geschleudert, aus der sie auszutreten vermag. Die Drehung wird durch einen Treibriemen oder durch eine direkt auf der Achse befestigte Dampfturbine oder endlich durch von einem Elektromotor angetriebene Räder bewirkt.

Die Konzentration der kolloidalen Materie kann nun nicht über bestimmte Grenzen hinaus getrieben werden. Man kann z. B. nicht 30 Prozent eines bestimmten Stoffes mit 70 Prozent Wasser mischen und dann eine kolloidale Lösung gleicher Konzentration in der Mühle hervorbringen. Nur ein bestimmter Teil wird in Sol übergeführt, der Rest bleibt unlöslich und als Gel zurück. Das erinnert an das Phänomen der Sättigungsgrenze der Salzlösungen. Ferner kann die Dispersion der Materie durch bestimmte Zusätze, die sich als Schutzkörper (Peptiseure) erweisen, erleichtert werden. Andere Substanzen dagegen hemmen die feine Zerteilung.

So wird (nach Plauson) die Dispersion der Kohle durch mittels Alkali verschlechterten Leim oder Lysalbinsäure und ihre Salze beschleunigt. Ferner fördert Tannin die Dispersion des Grafits (Acheson 1907) und eine neutrale Seifenlösung diejenige des Talkums. Zucker, Pflanzenleim (Gluten) u. a. begünstigen die Dispersion der Mineralfarben, z. B. des Ultramarins, Glyzerin und Glykol diejenige des Schwefels, Quecksilbers und Jods usw. Dagegen sind Säuren wie überhaupt Elektrolyte hinderlich, müssen daher ausgewaschen oder ihre Wirkung durch Zusatz starker Kolloidschutzkörper paralysiert werden. Am schädlichsten wirken die starken Säuren, die daher sorgfältig neutralisiert werden müssen. Alle Gesetze der Kolloidchemie finden hier Anwendung. Die Natur des jeweiligen Mittels (Flüssigkeit) ist ebenfalls von erheblichem Einfluß auf die Zerteilung der Materie.

Nach Plauson kann man in der Praxis damit rechnen, daß auf 10 Teile des zu berechnenden Stoffes 90 Teile des Dispersionsmittels (z. B. Wasser) anzuwenden



sind. Ist letzteres sehr viskos, so kann die Dispersion weiter getrieben werden. Z. B. kann man ein brennbares Öl mit 40—45 Prozent Kohle (kolloidaler Natur) beladen, ohne daß diese letztere sich absetzen will. Quecksilber läßt sich in eine Menge von 2—3 Teilen auf 97—98 Prozent Wasser in Gegenwart von Schutzkörpern in den kolloidalen Zustand überführen.

Bei der Herstellung der kolloidalen Lösungen im großen behandelt man zunächst während einer bestimmten Zeit 30 Prozent des Stoffes in 70 Prozent Dispersionsmittel, dann verdünnt man mit einer weiteren Menge des Dispersionsmittels und läßt die Lösung während 1/4—12 Stunden in einem zylindrischen Gefäß absetzen. Den oberen, homogenen Teil der Lösung zieht man dann ab, den Niederschlag behandelt man mit frischem Dispersionsmittel in der Maschine.

Die Kolloidmühle kann zum Lösen, Verflüssigen, Extrahieren und zum Trennen von Stoffen Verwendung finden.

Die Fundstätten des amerikanischen und zum Teil auch des russischen Petroleums (Baku) weisen Massen auf mit 10—50 Prozent Naphtha, die durch Destillation wegen der Entzündbarkeit der Flüssigkeit und der dazu erforderlichen enormen Wärme nicht gewonnen werden kann. Die Trennung des Naphtha von den erdigen Bestandteilen kann in der Kolloidmühle vorgenommen werden und zwar mit 90—80 Prozent Wasser auf 10—20 Prozent Rückstände. Es bildet sich eine ziemlich stabile Naphthaemulsion, deren mineralische Bestandteile sich rasch absetzen. Auf 100° C erhitzt scheidet die Emulsion in seinem oberen Teil Naphtha ab. Dieses Verfahren hat vor dem Kriege in Nordamerika großes Interesse wachgerufen. Ebenso soll mit Hilfe der Kolloidmühle Schieferöl aus dem bituminösen Schiefer gewonnen werden und zwar soll diese Art der Gewinnung der der Destillation überlegen sein.

Damit würde die von G. Grube auf dem Kongreß der württembergischen Techniker vom 14.—17. Mai 1920 geäußerte Ansicht, daß in dem bituminösen Schiefer von vornherein kein Schieferöl vorhanden ist, sondern erst bei der Destillation durch Zersetzung des Bitumens entsteht, schwer in Einklang zu bringen sein. Mit Hilfe der Kolloidmühle läßt sich auch das in den Oelkuchen, der Walkererde und den Filterkohlen, sowie anderer Rückstände enthaltene Oel ohne flüchtige Lösungsmittel unter Anwendung von heißem Wasser entfernen. Dabei werden die gröbsten Teile zerkleinert und das darin enthaltene Oel zur Emulgierung gebracht. Man erhält — unter Anwendung geeigneter Emulgiermittel — stabile Emulsionen, die sich in der Kolloidmühle durch Säuren in ihre Bestandteile zerlegen lassen.

Auch Rohharze lassen sich in der Kolloidmühle in Harze und Verunreinigungen zerlegen und zwar auch ohne Anwendung flüchtiger Lösungsmittel. Es wird Wasser und nur 1—2 Prozent Lösungsmittel als Emulgierflüssigkeit verwendet. Das dabei gewonnene kolloidale Harz kann in der Seifensiederei, Papiermacherei usw. Verwendung finden und stellt eine dunkelfarbige, sirupöse und die Konsistenz des Wasserglases oder einer flüssigen Masse zeigende Substanz dar. Die zu erzielenden Harzlaugen enthalten bis zu 60 Prozent kolloidales Harz. Solche kolloidale Harze werden von der Rohstoffveredelungs-Gesellschaft m. b. H. in Hamburg hergestellt.

Ferner will Plauson die Kolloidmühle zur Herstellung der sogenannten „flüssigen Kohle", das sind Lösungen kolloidaler Kohle in Mineralölen, die die Eigenschaften der Kohle und der Heizöle gleichzeitig aufweisen und für Dieselmotoren und andere Zwecke sehr geeignet sind. Diese flüssige Kohle wird in zwei verschiedenen Qualitäten hergestellt; die eine für Dieselmotoren erfordert Holzkohle oder andere Kohle von 0,8—1,2 Prozent Asche, während die andere für sonstige Zwecke hinreichende Qualität aus gewöhnlicher Steinkohle oder Braunkohle erzeugt werden kann

Zwecks Herstellung wird die Kohle (nach Plauson) zunächst in gewöhnlichen Reibemühlen zu einem sehr feinen Pulver zermahlen, dann 30—40 Prozent dieses letzteren mit 70—60 Prozent neutralem Teeröl gemischt. Eine halbe Stunde bis drei Stunden in der Kolloidmühle bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 4000 m in der Sekunde und in Gegenwart von Schutzmitteln behandelt, gibt das Gemisch kolloidale Kohle enthaltende Oelgemische. An Stelle der rohen können auch raffinierte Teeröle, Petroleum, Naphthadestillate, Torföl, animalische und vegetabilische Oele Verwendung finden Die erhaltene Flüssigkeit ist sirupös und enthält bis zu 15 Prozent Wasser, ohne welches Kohle abgeschieden wird. Das Wasser verringert den kalorischen Effekt, verhindert aber die Verbrennung nicht.

Die am 30. Juli 1913 auf die Herstellung flüssiger Kohle gerichtete Anmeldung hat in Deutschland nicht zum Patent geführt.

Ferner gestattet die Kolloidmühle von Plauson eine kolloidale Dispersion des Grafits.

Auch können Zellulose und solche enthaltende Stoffe in Gegenwart geringer Mengen (0,5—1 Prozent) Natronlauge in weiterverarbeitbare Pasten oder Gele übergeführt werden.

Zwecks Herstellung einer plastischen Masse werden Zellulose und Holzstaub nach feiner Zerteilung in einem Sammler von den gröberen Bestandteilen mittels Zentrifugalkraft getrennt, mit Wasser gemischt und in zwei mit Rührern ausgestattete Behälter gebracht, wo dem Gemisch Harze oder Alkali zwecks Erleichterung der Dispersion zugesetzt werden. Dann gelangt das Gemisch in die Kolloidmühle. Die darin erhaltene kolloidale Lösung kommt alsdann in einen Behälter, wo sie mit Hülfe von Säuren koaguliert wird. Das von Säure und Salzen befreite Gel wird von der Flüssigkeit in einem am besten für Kolloide von Plauson konstruierten Filter befreit, auf dem Filter ausgewaschen und im Vakuum getrennt. In Vakuumschränken wird das Zellulosepulver aufbewahrt und alsdann möglichst trocken auf Knöpfe, Isolierkörper usw. verarbeitet.

Eine aus derartigen Isoliermaterial bestehende Platte von 3,5 mm Stärke wird von einem Strom von 55000 Volt Spannung nicht durchschlagen. Die Zugfestigkeit ist 5—10 mal so groß als die von Holz, sie beträgt 300—500 kg pro qcm. Die Dichte ist 1,2.

Das in der Kolloidmühle hergestellte Zellulosegele läßt sich mit Hülfe von weniger Säure, als bisher dazu verwendet, esterifizieren oder verzuckern.

Die leichte Esterifizierung des Produkts ist für die Kunstseideherstellung (Viskoseseide) von Vorteil.

Ferner hat Plauson aus Blut, Haemo-, Oxyhaemoglobin und anderen Stoffen plastische Massen hergestellt. Bei Verwendung der Kolloidmühle zur Zerkleinerung von Farbstoffen erhält man glänzendere und feurigere Farben (z. B. Permamentweiß, Ultramarin).

Holz- oder animalische Kohle in Gegenwart von Wasser in der Mühle zerkleinert ergeben einen für Druckerschwärze geeigneten Ruß, mit Chemikalien behandelt kalziniert Entfärbungskohle.

Ferner kann man die in Benzol, Benzin, Solvent-Naphta und Amylalkohol unlöslichen Kopallacke in diesen Flüssigkeiten zu technisch brauchbaren Produkten dispergieren. Ebenso erhält man aus Phenoladehydkondensationsprodukten in der Kolloidmühle mit Benzol, Benzin, Petroleum, Terpentin und Oelen neue Lacke.

Nach dem brit. Patent Nr. 156149 (1920) von Plauson und Vielle führt man Harze, polymerisierte Vinylverbindungen, Phenolkondensationsprodukte und Kautschuk in Benzin und seinen Homologen, Terpenen,



Chlorhydrinen, Alkoholen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Estern, organischer Säuren, Oelen oder deren Gemengen in der Kolloidmühle in Lacke oder kolloidale Produkte über unter Verwendung von Ammoniak und seinen organischen Derivaten, Seifen, Resinaten und sulfurierten Oelen als Beschleunigungsmittel. Im Vakuum eingedampft kann man diese Produkte in Klebstoffe überführen.

Sodann kann die Kolloidmühle vorteilhaft zur Zerkleinerung von Phosphatdüngern (mit 1—2 Prozent Säure) unter Erzielung leicht assimilierbarer Produkte Verwendung finden.

Schließlich kann die Kolloidmühle zur Förderung chemischer Reaktionen mit Erfolg angewendet werden. (z. B. bei der Fetthydrierung, Fettverseifung).

Für folgende Spezialverfahren haben Plauson und Block die Kolloidmühle in Aussicht genommen:

1. Raffinieren von Lignit.
2. Wachs- (Montanwachs-) Extraktion aus Chromsäure.
3. Herstellung künstlicher Milch.
4. Leimextraktion aus Fischabfällen und Knochen.
5. Stärkeextraktion in der Stärkemehlfabrikation.
6. Herstellung von kolloidalem Jod, Schwefel und Quecksilber.
7. Zerkleinerung von Nahrungsmitteln zwecks leichterer Verdaulichkeit.

Nach dem brit. Patent Nr. 156150 (1920) von Plauson und Vielle wird (Alt-)Kautschuk in der Kolloidmühle in Gegenwart von Wasser oder Benzin oder Petroleum u. dgl., eventuell unter Zusatz von Seife, Leim, Stärke, Dextrin, Eiweiß, Kasein oder Kautschuklösungsmitteln regeneriert. Die Schwefelabscheidung wird durch Zusatz von Alkali, Aminen oder Schwefelammon erleichtert.

Zum Schluß seiner Abhandlung bespricht Verfasser die industrielle Ultrafiltration nach Plauson. Die Filtration der Kolloide nach den üblichen Verfahren verlangt eine Steigerung des Druckes, der zerstörend auf die Filtertücher wirkt. Außerdem arbeiten die bekannten Filter intermittierend. Plauson arbeitet bei seinem Ultrafilter bei bis auf 200 Atm. erhöhtem Druck und zwar kontinuierlich. Um dies zu können, festigt er die filtrierende Fläche, indem er einen Metallzylinder mit großen Oeffnungen mit einer Reihe von Metallgeweben mit genügend feinen Maschen umgibt. Die Poren werden zunächst mit einer wässerigen Suspension des zu filtrierenden Stoffes oder Asbest, Gips, Zement behandelt. Im Innern des die zu filtrierenden Massen oder Flüssigkeiten aufnehmenden Zylinders ist eine Schraube angeordnet, deren Durchmesser so groß ist, daß beständig eine bestimmte Dicke des Niederschlags durch Schaben aufrechterhalten wird. Je weiter der Niederschlag herabsinkt, um so dichter wird er und kann in jeder gewünschten Konsistenz abgezogen werden. Die Flüssigkeit dringt durch die filtrierende Wand, die aus dem Metallgitter und dem Niederschlag besteht. Die Metallgewebe können durch perforierte Zylinder ersetzt werden.

Man kann auch einen perforierten Zylinder mit mehreren Lagen eines Metalldrahtes umwickeln. Die Flüssigkeit wird dann durch den Druck gezwungen, längs der Spiralen zu gleiten, die sich bald mit dem Niederschlag verstopfen und dann als Filter wirken. Auch kann man den Metalldraht mit Baumwollfäden, Asbest, Zellulose oder Papier überziehen.

Dieses Filter ist in der brit. Patentschrift Nr. 155834 (1920) von Plauson und Vielle beschrieben.

Es kann zur Herstellung plastischer Zellulose-Massen, zur Entwässerung des Tones in der Keramik, zur Reinigung mineralischer Farbstoffe, wie Blanc fix usw. Verwendung finden.

Auch die Herstellung von sterilem Wasser bei entsprechender geringer Porengröße der Filterschicht kann damit erzielt werden. Ferner kann man es mit Erfolg in der Farbstoff-, Lack-, Zucker- und Mineralölindustrie, bei der Extraktion von Oel aus solches enthaltenen Körnern und der Trennung des Paraffins vom Anthracen in Teerölen Anwendung bringen. K.

Ueber die hydrierten Phenole (Zyklohexanole) und ihre Verwendung in der Technik.

Von Dr. Wilhelm.

Die hydrierten Phenole (Zyklohexanole) erhält man nach den Verfahren von Sabatier und Senderens durch Einwirkung von Wasserstoff auf Phenole in Gegenwart von katalytisch wirksamem Nickel. In neuerer Zeit werden die hydrierten Phenole im großen von der Tetralin-Gesellschaft m. b. H. hergestellt und von der Tetralin-Vertriebsgesellschaft unter dem Namen „Hexalin" in den Handel gebracht. Bei der Hydrierung werden an das Phenol sechs Atome Wasserstoff angelagert. Durch diese Wasserstoffanlagerung werden die Eigenschaften des Phenols vollkommen geändert. Das Zyklohexanol besitzt im Gegensatz zu dem Phenol einen angenehmen, den Terpenalkoholen nahekommenden Geruch, es ist eine ölige Flüssigkeit, die bei 160° siedet; der Flammpunkt liegt bei etwa 68°; in Wasser ist es nur wenig löslich.

Ueber die Verwendung des Zyklohexanol in der Seifenindustrie berichtet Dr. Schrauth ausführlich in der Zeitschrift der Deutschen Oel- und Fett-Industrie 1921, S. 129—132. Die Zyklohexanole lösen sich trotz ihrer geringen Löslichkeit in Wasser in wässerigen Seifenlösungen klar auf. Die erhaltenen Lösungen, welche die Eigenschaften der Seife mit der eines organischen Lösungsmittels vereinigen, besitzen ein großes Schaumvermögen und wegen ihres bedeutenden Lösungs- und Emulgierungsvermögens für Fette, Oele, Harze, Kohlenwasserstoffe, Farbstoffe eine Reinigungskraft, welche die der gewöhnlichen Seifen bei weitem übertrifft. Die Seifen können in der üblichen Weise hergestellt werden. Diese Zyklohexanol enthaltenden Seifen zeichnen sich vor den gewöhnlichen Seifen durch ihre klare Löslichkeit selbst in kalkhaltigem Wasser und ihre Beständigkeit gegen organische Säuren aus. Sie gleichen in dieser Hinsicht den Rizinusölseifenpräparaten (Türkischrotöl) und können demnach die letzteren in vielen Fällen ersetzen. Dies ist wirtschaftlich von großer Bedeutung, denn das Rizinusöl muß vom Ausland bezogen werden, während die zur Herstellung der Zyklohexanole nötigen Phenole in großen Mengen im Inland aus den Teerölen, insbesondere aus dem Tieftemperaturteer gewonnen werden. Die genannten Seifen eignen sich daher vorzüglich zur Verwendung in der Wollwäscherei und bei der chemischen Reinigung; wollene Gewebe werden selbst dann vollständig rein, wenn sie auch vorher mit stark mineralölhaltiger Schmelze gefettet waren. Der Geruch verschwindet beim Trocknen vollkommen. Ferner können die Zyklohexanole nach den Angaben von Dr. Schrauth zur Herstellung von festen Seifen dienen, denen Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Petroleum, Tetralin usw. oder gechlorte Kohlenwasserstoffe, wie Kohlenstofftetrachlorid, Trichloräthylen einverleibt werden sollen, während dies bei den gewöhnlichen Seifen nur sehr schwer gelingt. Ferner lassen sich diese Seifen, wie Dr. Schrauth weiter ausführt, zur Herstellung von Waffenölen, Bohrölen, Bohrpasten usw. verwenden. Die Herstellung von Schmierfetten läßt sich mit Hilfe der Zyklohexanolseifen wesentlich vereinfachen, indem man Fettsäuren mit etwa 10 Pro-



zent Zyklohexanol vermischt und das Gemisch in Mineralölen auflöst und dann mit Natronlauge neutralisiert (vergl. D. R. P. Nr. 332909 vom 25. Juli 1919 von Peter Friesenhahn in Berlin-Grunewald). Ferner kann man die Zyklohexanolseifen zur Herstellung von Schuhcremes, Bohnermassen, Metallputzmitteln zu Holz- und Lederpolituren verwenden (vergl. D. R. P. Nr. 331050 vom 5. Juli 1919 von Peter Friesenhahn in Berlin-Grunewald). Nach neueren Versuchen erscheint es nicht ausgeschlossen, daß man bei Anwendung von Natronseifen gesättigter Fettsäuren, wie Stearinsäure oder gehärteter Fettsäuren, das teure Wachs ganz fortlassen kann. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit bietet die Herstellung von Pflanzenschutz- und Insektenvertilgungsmitteln, sowie Desinfektionsmitteln, da diese Seifen auch für sonst in Wasser unlöslichen Desinfektionsmitteln ein großes Lösungsvermögen besitzen. Aus den gleichen Gründen kann man die Seifen auch bei der Herstellung von Saatbeizen und Holzkonservierungsmitteln in Anwendung bringen.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit für das Zyklohexanol ist die Herstellung von Seifen aus Rohstoffen, die bisher nicht ohne weiteres auf Seifen verarbeitet werden konnten, weil die Verseifung mit wässerigen Alkalien nur sehr unbefriedigend verläuft. Nimmt man jedoch die Verseifung in Gegenwart von Zyklohexanol vor, wobei man wegen des hohen Siedepunktes des Zyklohexanols Temperaturen von weit über 100° anwenden kann, so geht die Verseifung sehr rasch von statten und es gelingt selbst die Verseifung von Stoffen leicht, die nach den gewöhnlichen Verfahren nur sehr schwer verseifbar sind. So kann man Bienenwachs oder Wollfett auf diese Weise aufspalten. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, daß der Geruch schlecht riechender Seifen aus Tranen usw. durch Erhitzen mit Zyklohexanollösungen wesentlich verbessert wird. Außer diesen von Dr. Schrauth in der angeführten Arbeit angegebenen Verwendungsmöglichkeiten hat man das Zyklohexanol oder ihm nahestehende Verbindungen noch für einige andere Anwendungsgebiete vorgeschlagen. Wegen seiner dem Kampfer ähnlichen Konstitution sollen sich das Zyklohexanol und das Zyklohexanon nach den Angaben von Friedrich Raschig in Ludwigshafen a. Rh. als Kampferersatz bei der Herstellung zelluloidartiger Massen eignen. (D.R.P. Nr. 174914 vom 16. Juli 1905, amerikan. Patent Nr. 900204 vom 27. Juni 1906.) Wegen seines Lösungsvermögens für Nitrozellulose kann man das Zyklohexanol oder seine Ester, beispielsweise Zyklohexanolazetat, wie die Badische Anilin- und Soda-Fabrik gefunden hat, zur Herstellung von Nitrozelluloselacken verwenden. (D. R. P. Nr. 251351 vom 6. September 1911, österr. Patent Nr. 66526 vom 1. März 1912, schweizer. Patent Nr. 59164 vom 1. März 1912, brit. Patent Nr. 3869 vom Jahre 1912 vom 15. Februar, franz. Patent Nr. 440733 vom 10. Mai 1902.) Nicht nur Nitrozellulose, sondern auch Azetylzellulose und zwar sowohl die azetonlösliche wie die chloroformlösliche, lassen sich, wie die gleiche Firma gefunden hat, mit Zyklohexanol in Lösung bringen und auf Lacke verarbeiten. (D. R. P. Nr. 284672 vom 16. Januar 1914, österr. Patent Nr. 64393 vom 23. Mai 1913, schweizer. Patent Nr. 64710 vom 12. Juni 1913.) Das bei der Reduktion von Rohphenolen erhältliche Gemisch von hydrierten Phenolen verwenden Pierre Breteau und Henri Lervux (Franz. Patent Nr. 409557 vom 10. Februar 1910). Die Herstellung von Lacken mit Hilfe des Zyklohexanons, das man durch Oxydation von Zyklohexanol leicht erhalten kann, beschreibt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a Rh. (D. R. P. Nr. 272391 vom 12. September 1912, brit. Patent Nr. 21368 von 1912, franz. Patent Nr. 459006 vom 5 Mai 1913).

Peter Friesenhahn hat die Beobachtung gemacht, durch die hydrierten Phenole sowohl den rohen ungereinigten, als auch den vulkanisierten Kautschuk in Lösung zu bringen. (D. R. P. Nr. 366146 vom 25. Juli 1919.) Man kann das Zyklohexanol zur Wiedergewinnung des Kautschuks aus Kautschukabfällen und Altkautschuk verwenden.

Referate.

Duclaux J. und Wollman E., Untersuchungen über die Zellulose und ihre Ester: fraktionierte Fällung der Nitrozellulosen. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1920, S. 10579—10581.) Verfasser wollen einen Weg mitteilen, mit dessen Hilfe man die Bestandteile von Nitrozellulosemischungen trennen und die hauptsächlichsten Eigenschaften dieser Bestandteile festlegen kann. Es handelt sich hierbei um die fraktionierte Fällung der Nitrozellulosen aus Azetonlösungen mittels allmählichen Zusatzes von Wasser oder eines Gemisches von Wasser und Azeton. Es werden z. B. 110 g Handelsnitrozellulose (Kollodium) in 2 Liter Azeton gelöst und dann unter beständigem Umrühren 1400 ccm einer 60 (Volumen-) Prozent Azeton enthaltenden Wasser-Azetonmischung zugesetzt. Die erste Fraktion wiegt 42 g. Dann setzt man einen Liter einer 20 prozentigen Azeton-Wassermischung hinzu Die ausfallende 2. Fraktion wiegt 47 g. Schließlich setzt man noch eine große Menge Wasser hinzu. Die dann ausfallende 3. Fraktion wiegt 16 g. Diese drei Fraktionen geben sehr verschieden viskose Lösungen. In C G. S. Einheiten sind diese Viskositäten bei 2 prozentigen Azetonlösungen:

für die ursprüngliche Nitrozellulose	0,100
„ „ 1. Fraktion	0,317
„ „ 2. „	0,058
„ „ 3. „	0,035.

Dieses Trennungsverfahren kann auch mit anderen Löse- und Fällmitteln durchgeführt werden (Amylazetat oder amylformiatwässeriger Alkohol). Die bei der ersten Operation gewonnenen Fraktionen sind nicht streng homogen. Eine jede der Fraktionen kann wieder fraktioniert werden. So kann z. B. die 1. Fraktion eine solche von 0,603 Viskosität und eine solche von 0,234 liefern. Die oben gefundenen Viskositätszahlen lassen sich in absolute (Bestimmungs-) Zahlen überführen. Die Viskosität dieser Lösungen wächst sehr schnell mit der Konzentration und strebt im allgemeinen nach einer exponentiellen Größe. Sie wird durch die bekannte Formel:

$$\eta = \eta_0 \, 10^{kc}$$

in der η_0 die Viskosität des Lösungsmittels, k eine Konstante und c die Konzentration bedeutet, dargestellt. Wenngleich diese Gleichung nur ein annäherndes Bild gibt, so hat sie doch den Vorzug, die Viskosität jeder Nitrozelluloseprobe durch einen Koeffizienten k unabhängig von der Konzentration wiederzugeben. Es ist dies die spezifische Viskosität. Sie ist z. B. für eine Nitrozellulose in dem Lösungsmittel:

Aethylazetat	29,3
Isobutylazetat	31,0
Methylformiat	22,6
Azeton	30,0
Methylalkohol	31,6.

Wie die Untersuchung ergeben hat, bewirkt die fraktionierte Fällung keine Trennung der Nitrozellulosen nach ihrem Stickstoffgehalt. Die viskosen Lösungen entsprechen der größten Zelldicke, die flüssigen Lösungen stammen dagegen von den kleine Zellen aufweisenden Sorten. Durch Ultrafiltration oder Dialyseure mit abnehmender Porosität vermag man Nitrozellulosen von verschiedener Zellgröße zu trennen. Dieses Verfahren soll später eingehend erläutert werden. Ferner kann der verschiedene osmotische Druck der Nitrozellulosefraktionen zu ihrer Bestimmung herangezogen werden. K.

L., Ein neuer Kautschuk aus einer Kaktuspflanze. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1920, S. 10594—10595.) Der Kaktuskautschuk findet sich in beträchtlichen Mengen in zwei Kaktusarten, dem kultivierten Kaktus (Burbank) und der wilden Abart. Der kultivierte Kaktus wurde in einigen Gegenden Südkaliforniens als Viehfutter angebaut. Indessen stellte man fest, daß häufige Todesfälle von damit gefütterten Tieren unzweifelhaft auf den Gehalt der Pflanze an unlöslichem Gummi zurückzuführen sind. Die Pflanze setzt sich aus einer Anzahl flaschenartiger (umgestülpter) Lappen zusammen. Jeder dieser Lappen erstrekt sich nach oben und außen und geht von der Peripherie eines unteren Lappens aus. Die Zahl der Lappen hängt vom Alter der Pflanze ab. Man kann die Pflanze leicht vermehren, indem man ihre Lappen abschneidet und in die Erde steckt. Die Pflanze ist sehr solide und läßt sich leicht in armen und trockenen Böden ziehen. Die wilde Abart (Opuntia vulgaris) findet sich häufig in vielen Gegenden von Arizona, Kalifornien, Navada und anderen tropischen Gegenden der Vereinigten Staaten. Sie ähnelt ein wenig dem einheimischen Kaktus, ist aber mit langen spitzen Nadeln bedeckt. Seine purpurote mit Stacheln versehene

Frucht kann gegessen werden. Auch seine Kultur ist leicht durchzuführen. Die Pflanze wird 7—9 Fuß hoch. Der in der Pflanze enthaltene Kautschuk stellt sich als Milchsaft dar, der an der Oberfläche einer verletzten Stelle als klebrige Flüssigkeit auf den Druck des Fingers hin erscheint. Durch eine besondere Behandung des Latex und darauffolgende Raffinierung erhält man einen bernsteinfarbigen Gummi, der in getrocknetem Zustande weniger plastisch als der Guayule ist und zu einem Preise hergestellt werden kann, der mit dem für Guayule und Rohkautschuk erfolgreich konkurrieren kann. Ein Gemisch von 50 Prozent geräuchertem Kautschuk, 40 Prozent Kaktuskautschuk und 10 Prozent Mineralsubstanzen wurde mit der zum Vulkanisieren von 90 Prozent geräucherten Kautschuk erforderlichen Menge Schwefel gemischt und bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur zwischen Walzen behandelt. Den folgenden Tag waren die Versuchsbänder in der Presse vulkanisiert. Ihre Elastizität ergab, daß die Masse in der gleichen Zeit, wie Kautschuk der üblichen Herkunft vollständig vulkanisiert wird. Auch ergab die Masse, daß sie Gewebe vollkommen zu imprägnieren vermag. Ihre Lösung in Benzol erwies sich als sehr guter Klebstoff. Weitere Versuche ergaben gleichfalls gute Resultate. Amerika würde eine neue mächtige Industrie entstehen lassen können: die Erzeugung von Kautschuk in öden, verlassenen Gegenden. Insbesondere könnte Kalifornien in dieser Hinsicht eine bemerkenswerte Rolle als Kauschuklieferant spielen. K.

Bücher-Besprechungen.

Berechnung technischer und industrieller Betriebe von Ingenieur **Siegfried Herzog,** beratender Ingenieur in Zürich. Verlag von Urban & Schwarzenberg in Berlin N und Wien I. Preis M. 70.—, gebunden M. 85.— und 1/4 Teuerungszuschlag.

Die Privatwirtschaftslehre ist leider den meisten Chemikern und Ingenieuren ein ziemlich fremdes Gebiet; auf der Hochschule wird höchstens einmal eine Vorlesung über Volkswirtschaftslehre besucht, die aber für die industrielle Praxis wenig bietet. Man muß also Herrn Ingenieur Herzog für seine wertvollen Arbeiten, die aus reicher Erfahrung hervorgegangen sind, besonders dankbar sein. Ich erinnere an die früher erschienene „Industrielle Verwaltungstechnik" (Stuttgart 1912 bei F. Enke) sowie an das kleinere Büchlein „Vergesellschaftung industrieller Betriebe" (Zürich 1919 bei Rascher & Co.). Vorliegendes größere Werk (454 Seiten) bietet als erstes in seiner Art die Möglichkeit, ohne weiteres die Berechnung technischer und industrieller Betriebe auch ohne eigene praktische Erfahrung auf dem betreffenden Gebiete durchzuführen. Derartigen Berechnungen obliegt die Aufgabe, alle Betriebseinflüsse zu erfassen, wiederzuspiegeln, folgerichtig — unter gleichzeitiger zwangläufiger Ueberprüfung — aneinander zu fügen, beweiskräftig zu erhärten und rechnerisch zur Geltung zu bringen, zu dem Zwecke, das Maß jeder einzelnen im Betrieb wirkenden menschlichen oder mechanischen Kraft, der Gesamtheit aller Kräfte, jedes einzelnen Arbeitsabschnittes und der Gesamtarbeit erkennen zu lassen und zu bewerten. Diese Berechnungen ermöglichen, Ort und Wirkung von Betriebsfehlerquellen aufzudecken, Vereinfachungen, Verbesserungen und Verbilligungen des Betriebes herbeizuführen. Material und Materialkosten, Arbeitswille, Arbeitsfähigkeit, Arbeitsleistung und Arbeitslohn, Betriebsanlagen, Betriebsbehelfe und Betriebskosten, Arbeitseinteilung. Einkaufsbedingungen und Verkaufswerte sind die tragenden Pfeiler der Berechnungen technischer und industrieller Betriebe, deren Durchführung das Buch lehrt. Die Gliederung des Werkes ist folgende: Einführung, Wegleitungen, Allgemeiner Aufbau, Beispiele aus der Praxis, Betrieb, Verkauf. Dadurch, daß das Buch alle Tätigkeiten und Einflüsse geistiger und materieller Natur beleuchtet und bewertet, die bei der Berechnung technischer und industrieller Betriebe berücksichtigt werden müssen, ist es für Chemiker und Ingenieure, Fabriks- und Werkdirektoren, Kalkulatoren. Werkstättenvorstände, zugleich aber auch für die kommerziellen Leiter von Betrieben aller Art, für Verwaltungsräte, Betriebsbeamte usw., sowie für Volkswirtschaftler von großem Werte. Für die Bibliotheken größerer Betriebe ist das Buch besonders zu empfehlen. —s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 334241. Kl. 8a, vom 27. Februar 1919. Martin Kroesch in Ballenstedt a. H. Vorrichtung zum gleichzeitigen, beiderseitigen Bestreuen von imprägnierter Dachpappe mit Sand oder anderen Streumitteln. Man hat schon verschiedene Vorschläge gemacht, um diese Aufgabe zu lösen. Insbesondere hat man die Dachpappe erst auf der einen Seite bestreut, dann umgelenkt und dann auf der anderen Seite bestreut; durch das Umlenken wird ein Teil des aufgestreuten Sandes leicht wieder abgelöst. Man hat auch schon vorgeschlagen, die imprägnierte Pappe gleichzeitig auf beiden Seiten zu bestreuen, während man die Pappe in wagerechter Richtung bewegte. Es hat sich aber herausgestellt, daß dabei die Besandung auf der Unterseite wesentlich schlechter als auf der Oberseite ist. Nach der Erfindung wird die imprägnierte Pappe in senkrechter oder nahezu senkrechter Richtung aufwärts durch einen trichterförmigen Behälter geführt, der mit dem Streugut gefüllt ist, so daß man ohne besondere Anwendung von Stoffträgern das Streumittel der Pappe beidseitig gleichmäßig zuführt unter Ausnutzung des Eigengewichtes des Streumittels, wie dies für das einseitige oder beidseitige Ueberziehen oder Tränken von Stoffbahnen beim Führen in aufwärts senkrechter Richtung durch einen Flüssigkeitsbehälter bekannt ist. Der Auslauf des Streumittels am Bodenschlitz des Sandbehälters für das Zuführen der Pappe wird dabei durch Dichtungen oder eine vorgeschaltete Ueberdruckkammer verhindert. Um das Auslaufen und Entmischen des Streumittels zu verhindern, kann der Bodenschlitz des Sandbehälters durch zwei entgegengesetzt umlaufende Zuführrollen für den Eintritt der Pappe gebildet werden. Schr.

D. R. P. Nr. 334352, Kl. 8a, vom 22. Juli 1919. Mittelrheinische Teerprodukten- und Dachpappenfabrik A. W. Andernach in Beuel a. Rh. Verfahren zur Herstellung getränkter Wellpappen durch Eintauchen der unter Einrollen von porösen Zwischenlagen gebildeten Papprollen. Die Herstellung getränkter Wellpappen, deren Wellen verschiedene Profile haben können, z. B. wellenförmig oder schwalbenschwanzförmig, die mit oder ohne Flachschichten sein können, geschah bisher im allgemeinen in der Weise, daß die Wellpappen, um ihnen gewisse wertvolle Eigenschaften, z. B Wasserdichtigkeit zu verleihen, in geeignete Flüssigkeiten, z. B. Teer, Asphalt-, Pech- oder Harzmassen getaucht wurden. Die Tränkung geschah meist in der Weise, daß die in Rollenform gebrachte Wellpappe stehend in die Tränkungsflüssigkeit getaucht wurde, wobei die Flüssigkeit durch die von den Wellen gebildeten Hohlräume eindringen kann. Nach erfolgter Tränkung wurden die Rollen zur Abkühlung auf langen Tischen auseinandergerollt, so daß die Luft mit der ganzen Oberfläche der Wellpappe in Berührung kam. Dieses Verfahren hat mehrere Nachteile. Nach der Erfindung werden als einzurollende poröse Zwischenlage Gewebe oder Geflechte aus Draht benutzt, mit denen die Papprollen sowohl in die Tränkungsflüssigkeit als auch nach dem Abtropfen der Tränkungsmasse in die Kühlflüssigkeit (Wasser) eingetaucht werden. Eine etwaige Besandung der Pappoberfläche geschieht, indem man das Streumaterial, insbesondere Sand, durch die gebildeten Hohlräume der Zwischenlagen aus Drahtgeflecht oder -gewebe von oben in die stehenden, getränkten Wellpappenrollen einrieseln läßt. Schr.

D. R. P. Nr 335196, Kl. 8h, vom 7. April 1920. Linoleum Manufacturing Company Limited und Alfred Arthur Godfrey in London. Verfahren zur Herstellung von Inlaidlinoleum. Die Erfindung betrifft insbesondere die Herstellung zweifarbiger Fliesen, sie kann aber auch auf die Herstellung von Fliesen in mehr als zwei Farben angewendet werden. Das Verfahren besteht darin, daß eine Form mit Material von einer Farbe gefüllt und zunächst ein Teil des Materials und dann der Rest ausgestoßen wird, worauf die Form mit Material von der anderen Farbe gefüllt und ein solcher Teil davon ausgestoßen wird, dass er mit dem Rest von der ersten Farbe eine vollständige Fliese bildet, während der alsdann ausgestossene Rest von der zweiten Farbe mit dem zuerst ausgestoßenen Teil von der ersten Farbe eine zweite vollständige Fliese bildet. Die Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens arbeitet in der Weise, daß das in die Form eingebrachte, in zwei Teile geteilte Material nacheinander durch zwei Kolben oder Kolbengruppen ausgestoßen wird, deren eine gegen die andere vortritt. Unterhalb der Form ist eine Ablegeplatte derart hin und her beweglich, daß zwei Teile einer Beschickung der Form nacheinander auf verschiedene Teile in der Platte abgelegt werden können. Die Form kann aus der Stellung, in der die Beschickung ausgestoßen wird, in eine zweite Stellung oberhalb eines heb- und senkbaren Tisches gebracht werden, von dem sie mit Material beschickt wird. Schr.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

Oesterr. Patent Nr. 82016. Emile Sucher in Versailles. Verfahren zum Verhärten und Konservieren von Holz. Man taucht das Holz in ein Bad, das Fichtenteer o. dgl., sowie ein Fixationsmittel (Holzsägemehl und ein Alkalikarbonat und Nitriumsilikat), wobei das Mittel die Imprägnierung erleichtert, indem es einerseits die antiseptischen Materialien im Holz zurückhält und sich andererseits in der Holzmasse derart verdichtet, daß die Holzporen geschlossen werden. K.

Schweizer. Patent 85573. M. Rogorin in Bern und Benedikt B. Hepner in Worb (Schweiz). Verfahren zum Nitrieren von Harzen und Harzölen. Die Harze bezw. Harzöle werden in einem Lösungsmittel (chlorsubstituierte Kohlenwasserstoffe) gelöst und mit Salpetersäure eventuell in Gegenwart von Schwefelsäure oder Metalloxyden behandelt. Zwecks Wiedergewinnung des Lösungsmittels nach der Nitrierung trennt man letzteres durch Destillation mit Wasserdampf vom gebildeten nitrierten Produkt. K.

Schweizer. Patent Nr. 86027. August Sidler in Frutigen (Schweiz). Verfahren zur Darstellung von Anstrichfarben. Anstrichfarben werden mit gereinigtem Schiefermehl vermischt. K.

Schweizer. Patent Nr. 86852. Jaques Bienenfeld in Paris. Weiße Paste als Farbbasis. Man mischt Seife, Leim, eine Essenz, Wachs, Leinöl, Eiweiß, Spanisches Weiß und Wasser. K.

Schweizer. Patent Nr. 86856. Köln-Rottweil-Aktiengesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Vulkanfiber. Zellulosehaltige Fasern, wie ungeleimtes, gut saugfähiges Papier aus Baumwolle oder reiner Holzzellulose wird von einer Rolle durch eine unter Erwärmen bereitete Lösung von 85 Teilen Zinkchlorid in 15 Teilen Wasser gezogen und der Ueberschuß an Lauge abgestreift oder abgepreßt. Die Temperatur dieser Lösung

kann je nach der Art des verwendeten Papieres zwischen 100 bis 50° C liegen. Zwischen 100 bis 80 ist die Lösung noch klar, bei weiterem Sinken der Temperatur trübt sich die Lösung durch Ausscheidung von Zinkchlorid. Die abgestreifte bezw. abgepreßte Papierbahn wird alsdann auf einen nicht geheizten Zylinder o. dgl. aufgewickelt, wobei die Vereinigung der einzelnen Lagen durch Anpressen mittels einer auf etwa 90° C erhitzten Walze vor sich geht. Nach dem Abnehmen überläßt man das Material noch einige Stunden der Nachwirkung des Zinkchlorids und wäscht dann aus. K.

Schweizer. Patent Nr. 87044. Aurèle Chautemo, Baden (Schweiz). Abbeizlauge zum Entfernen von Oel- und Lackfarbenanstrichen. Die Abbeizlauge besteht aus mit Wasser verdünntem Wasserglas und Salmiakgeist. K.

Brit. Patent Nr. 547/1914. Arthur Stanley Quick in London. Verfahren zur Herstellung von Druckfarben. Man mischt die Farbe mit Seifensiederabfällen, die Eisen, Aluminium verbunden mit Fettsäuren, harzartige und inerte Stoffe enthalten. K.

Brit. Patent Nr. 3467/1914. Axel Franck-Philipson in Chicago. Verfahren zum Bleichen von Holz. Man bringt das Holz mit der Gas entwickelnden Bleichflüssigkeit (Wasserstoffsuperoxyd) in Berührung und setzt dann einen Gasentwickler (Kaliumpermanganat) zu. K.

Brit. Patent Nr. 17953/1913. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Treptow b. Berlin. Zellulosenitratlösungen besonders für Lacke geeignet. Die Lösungen enthalten Zellulosenitrat und ein Lösungsmittes für letzteres, das beim Verdampfen sich völlig verflüchtigt, wie z. B. Amylazetat oder Azeton und Dichlor- oder Trichloräthylen. K.

Brit. Patent Nr. 18759/1913. Frederick E. Woodward, Montreal. Verfahren zur Herstellung von Füllmassen bei Herstellung von Stiefeln und Schuhen. Die Massen werden hergestellt aus Harzgummi, Harz, Harzöl, Fichtenteer, Vaseline und einer ein nicht brennbares Gas entwickelnden Substanz (Natriumbikarbonat). K.

Brit. Patent Nr. 20401/1913. Hermann Rosenberg in Staten Island, New York. Verfahren zur Herstellung von Firnissen. Gummi, Harz oder ein anderes Firnisgrundmittel wird so lange Zeit erhitzt, bis eine Probe in einem Verdünnungsmittel gelöst ein wachsähnliches Häutchen hinterläßt. Eventuell wird ein Metalloxyd als Beschleuniger zugesetzt. K.

Brit. Patent Nr. 24595/1913. Frederick Tom Brooks in Cambridge. Verfahren zum Färben oder (und) Konservieren von Holz. Holz wird in Form von Blöcken, Balken, Brettern oder Furnieren der Einwirkung des Chlorosplenium aeruginosum, der Peziza aeruginosa oder eines anderen Pilzes, der die Holzfarbe angreift und (oder) das Holz vor dem Angriff von fäulniserregenden Pilzen oder Organismen schützt. K.

Brit. Patent Nr. 25182/1913. Chemische Werke vormals Dr. Heinrich Byk, Lehnitz-Nordbahn, Berlin. Verfahren zur Herstellung von Lösungen, Firnissen, Lacken u. dgl. Nitrozellulose, Zelluloseester organischer Säuren, zelluloidähnliche Massen und Harze oder Mischungen dieser Stoffe werden in einem Milchsäureester in Gegenwart oder Abwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe gelöst. K.

Brit. Patent Nr. 25567/1913. Chester Ninde Stevens in Chicago. Verfahren zum Körnen von Pech, Harz u. dgl. Das geschmolzene Material wird durch eine perforierte Platte o. dgl. in verhältnismäßig kleine Tröpfchen zerteilt und dann abgekühlt. K.

Brit. Patent Nr. 25682/1913. Paul Felix Berk in London. Apparat zum Imprägnieren von Holz oder anderen porösen Stoffen. Der Apparat, in dem unter Druck imprägniert wird, besteht aus einem geschlossenen Imprägniergefäß und einem auf diesem angeordeten und mit ersterem verbundenen Meßgefäß, so daß man Luft unter Druck zu dem letzteren, nachdem die Imprägnierlösung aus dem Imprägniergefäß emporgestiegen ist, zuführen kann. Die Abnahme des Flüssigkeitsspiegels in der Imprägnierkammer zeigt die in das Holz getriebene Flüssigkeit an. K.

Brit. Patent Nr. 26801/1903. The Atlas Bedstead Company (Stephen Wilkes & Sons) Limited in Bilston, Thomas Darbey Wilkes und Charles Henry Price, Sedgley, Stafford. Verfahren zur Behandlung bestimmter Holzgegenstände. Offen genarbte Hölzer, wie Rotgummi, Satinwalnuß, Haselfichte und daraus geformte Gegenstände, einschließlich Bettstellen und andere Furnierartikel werden, um ihnen das Aussehen von polierter amerikanischer Walnuß oder schwarzer Walnuß zu geben, zunächst in einer luftdichten Kammer der Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak oder Ammoniakverbindungen eventuell von Dampf ausgesetzt; sodann wird Leinöl in die Oberflächen eingerieben und schließlich poliert. K.

Brit. Patent Nr. 29161/1913. John Peter Ellsot in Bellingham. Mischung zum Schutze von Metallflächen gegen das Rosten. Die Mischung besteht aus Oelsäure, Stearinsäure, Oxalsäure und einem Lösungsmittel (Petroleumdestillat). K.

Brit. Patent Nr. 29524/1913. Giuseppe Paterno und Camillo Mannelli in Mailand. Verfahren zur Herstellung submariner Lacke. Fluoride oder Fluorsilikate des Aluminiums, Bleis, Zinks oder anderer Metalle (ausgenommen das Chromylfluorid oder seine Verbindungen) werden bei der Herstellung von submarinen Lacken entweder direkt auf das zu schützende Metall oder auf die Lacke aufgebracht K.

Brit. Patent Nr. 128659. S. E. Grooves und T. W. H. Ward. Herstellung eines Lackes. Man löst Zelluloseazetat in Azeton und setzt der Lösung eine hygroskopische Substanz (Chlorzink, Chlorkalzium, Chlormagnesium oder Gemische dieser) zu K.

Amerikan. Patent Nr. 1355102. Frank W. Yeager in Grantwood, New Jersey (Barrett Company, New Jersey). Verfahren zur Herstellung eines Anstrichmittels. Teer wird gelöst und der Lösung ein Zusatz einer Teersäure (Phenol, Kresol) gegeben. Man kann Azeton, Leinöl, Bariumsulfat, Portlandzement, Manganresinat usw. zusetzen je nach Verwendungszweck des Produktes. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 332338 vom 19. September 1918. Deutsche Mertensgesellschaft m. b. H. in Freiburg i. Br. Verfahren zur Herstellung von die Elektrizität leitenden Drucken. Gegenstand vorliegender Erfindung ist es, leicht schmelzende Metalle oder Legierungen zu verwenden, die als feines Metallpulver mit den nötigen Zusätzen zu Farben angeteigt unter dem Druck des Stempels bezw. der Druckform beim Drucken zu einer zusammenhängenden Metallmasse zusammengeschweißt werden. Als vorzüglich geeignet haben sich die bei niederer Temperatur schmelzenden Legierungen von Wood, Lipowitz n. a. m. bewährt. Als Ausführungsbeispiel möge folgendes dienen: Die staubfein verteilte Woodsche Legierung wird mit verdünnter Gummiarabikumlösung und etwas Verdickungsmasse für Buchdruckfarben zu einem gleichmäßigen Brei von der gewünschten Konsistenz verrieben. Hierauf wird mit einer der gewöhnlichen Druckvorrichtungen auf den zu bedruckenden Stoff, z. B. Papier, gedruckt. Das metallisch-homogen aussehende Druckbild leitet selbst sehr schwache elektrische Ströme wie kompaktes Metall, also ohne merklichen Widerstand. Dieses Zusammenschweißen gelingt schon bei der Druckoperation durch leichtes Anpressen des Druckstempels oder der Druckform, falls diese etwas über die Temperatur der Umgebung, also auf etwa 60° erwärmt werden, jedoch darf hierbei der Schmelzpunkt der verwandten Metallegierung nicht überschritten sein. K.

Schweizer. Patent Nr. 87046. Reinhard Mannesmann in Remscheid-Bliedinghausen. Verfahren zur Herstellung einer Kunstmasse aus Kresol und Formaldehyd. Bromsalze, z. B. Bromkalium oder Natriumbromid werden bei der Kondensation von Kresol und Formaldehyd verwendet. Das Endprodukt ist ohne Füllmittel leicht bearbeitbar, läßt sich ohne Splitterung schneiden, bohren, fräsen, drehen, sägen wie Zelluloid. K

Brit. Patent Nr. 14125/1913. Auguste Chanard in Saint-Claude (Jura). Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Harz und Naphthol werden bei erhöhter Temperatur zu einer homogenen Flüssigkeit gemischt, zu der dann ein eiweißhaltiges Material und eine oder mehrere Hilfsstoffe (Phenole, Polyphenole, oxydierende Substanzen [Natriumsuperoxyd, Benzoylperoxyd] oder schwache, oxydierend wirkende Säuren) zugesetzt werden. Die Mischung wird geknetet, bis sie homogen geworden ist, worauf sie geformt und schließlich gehärtet wird. K.

Brit. Patent Nr. 24376/1913. Fernand Petit in Lyon. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide oder ähnlicher Zellulosekörper aus Viskoselösungen. Der aus Viskose bestehende Faden wird zunächst durch ein aus einer Säure und einem Salz bestehendes Fällbad geführt, dann einer Spannung ausgesetzt und hierauf in ein zweites eine Säure und ein Salz enthaltendes Bad geleitet, woselbst das Zellulosexanthogenat in Zellulosehydrat übergeht. K.

Papier, Pappe usw. (Klasse 55).

Schweizer. Patent Nr. 87047. George Thomas Oliver in London. Verfahren zur Herstellung von Lederimitation. Durch Zusammenmischen von etwa 1/2 kg pulverisiertem Sandarakharz und 1 kg Rizinusöl unter Anwendung von Wärme wird eine Flüssigkeit hergestellt. Ferner bereitet man aus 125 g fein zerkleinertem Zelluloid und einer genügenden Menge Amylazetat ein Gelee, dem etwa 2 1/2 kg denaturierter Spiritus zugesetzt wird, um eine Flüssigkeit geeigneter Konsistenz zu erhalten. Beide so hergestellten Flüssigkeiten werden nun zusammengebracht, indem zweckmäßig in die erstgenannte die letztgenannte Flüssigkeit gegossen wird. Der dünnflüssigen Mischung kann ein Farbstoff zugesetzt werden. Ist nun ein durch Weben, Wirken, Verfilzen oder Walken hergestellter Textilstoff mit der Mischung getränkt worden, so wird er am besten über einem Dampfkasten getrocknet. Erforderlichenfalls kann man den präparierten Stoff feuerfest machen, indem man der erstgenannten Flüssigkeit 60 g Ammoniumphosphat und 30 g Ammonchlorid zusetzt. K.

Technische Notizen.

Ueber giftige Extraktionsmittel für Fette, Wachse, Harze usw. hatten wir in Nr. 3, S. 19 ein Referat einer von Professor Dr. Lewin in der Zeitschrift „Deutsche Oel- und Fettindustrie" 1920, Nr. 28, veröffentlichten Arbeit gebracht. Hierzu ist in Nr. 36 der gleichen Zeitschrift vom 8. September 1920 eine Berichtigung erschienen, die wir nachstehend zum Abdruck bringen:

In der Nummer 28 der Zeitschrift der Deutschen Oel- und Fettindustrie, Seite 422, bespricht Herr Professor Dr. Lewin die Wirkungen des Trichloräthylens bei seiner technischen Verwendung.

Nachdem unsere Gruppe mehr als ein Jahrzehnt dieses Produkt in großen Mengen erzeugt, können wir auf Grund unserer Erfahrungen die Ausführungen von Herrn Professor Lewin nicht unwidersprochen lassen. Zunächst teilen wir zwei Gutachten mit, die sich auf die Eigenschaften des Trichloräthylens beziehen. Von diesen Gutachten ist jenes von Herrn Geheimen Medizinalrat Heffter auf Veranlassung des Verbandes der Deutschen Lackfabrikanten von uns eingeholt worden, während das Gutachten von Herrn Professor Dr. Flury eine auf unsere Bitte vorgenommene Ausarbeitung eines kleineren Gutachtens darstellt, zu welchem Herr Professor Flury durch eine unserer Kundschaft veranlaßt wurde.

Der Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität. Berlin NW., den 18. 12. 1919. Dorotheenstr. 29.

Gutachten.

J.-Nr. 428.

Auf Veranlassung der Firma Dr. A. Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie in München ist im Pharmakologischen Institut das von der genannten Firma hergestellte Trichloräthylen in seiner Wirkung auf Hunde und Katzen untersucht worden. Die Tiere wurden teils längere Zeit, täglich einige Stunden, der Wirkung der Dämpfe ausgesetzt, teils wurde ihnen das Trichloräthylen täglich unter die Haut gespritzt. Zunächst hat sich ergeben, daß dem Trichloräthylen eine Wirkung auf das Blut und auf den Stoffwechsel der Tiere nicht zukommt. Im Gegensatz zu Tetrachloräthan bewirkt das Trichloräthylen bei wiederholter Anwendung weder Verfettung lebenswichtiger Organe, noch Auftreten von Gallenfarbstoff und Blutfarbstoff im Harn, noch eine Nierenschädigung. Auch die bei wiederholter Einwirkung von Benzol auftretenden Schädigungen der Blutgefäße, die sich in zahlreichen kleinen Blutungen zu erkennen geben, werden durch Trichloräthylen nicht hervorgerufen. Die einzigen Wirkungen, die der genannte Körper in höheren Konzentrationen des Dampfes auf die Tiere äußerte, war eine Betäubung, die bei längerer Dauer zu vollständiger Bewußtlosigkeit und Lähmung führte. Aber auch dann, wenn die Tiere etwa 8 Tage lang täglich 1/2 Stunde bis 1 Stunde in dem bewußtlosen Zustande zugebracht hatten, stellten sich nachweisbare dauernde Schädigungen nicht ein. Diese betäubende Wirkung des Trichloräthylens äußert sich ungefähr in denselben Konzentrationen, wie dies beim Benzin ober Benzol der Fall ist. Vom letzteren unterscheidet es sich, wie schon gesagt, dadurch, daß ihm die schädlichen Wirkungen auf die Blutgefäße anscheinend völlig fehlen; vom Benzin dadurch, daß ihm die örtlichen Wirkungen auf die Schleimhäute der Atmungswege fehlen.

Ich glaube daher, daß vom gesundheitlichen Standpunkte die Verwendung des Trichloräthylens unter denselben Bedingungen ohne Bedenken stattfinden kann, wie sie bisher für das Benzin oder Benzol galten.

gez.: Heffter
Geheimer Medizinal-Rat.

Berlin-Dahlem, den 4. Mai 1920.

Gutachten
über die pharmakologische Wirkung des Trichloräthylens
von Professor Dr. Flury.

Zusammenfassung.

Das Trichloräthylen ist bezüglich seiner narkotischen Wirkung stärker wirksam als Benzin und Benzol. Dies steht im Einklang mit allem, was über Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe bekannt ist. Es ist in seiner ganzen Wirkung, auch in quantitativer Hinsicht, dem Chloroform nahe verwandt. Die zugänglichen Schleimhäute der Augen und oberen Luftwege werden durch die bei der praktischen Verwendung des Stoffes als Anstrich- und Lösungsmittel in Betracht kommenden Konzentrationen nur in mäßigem Umfange gereizt. Bei den Tierversuchen wurden keinerlei Gewebeschädigungen oder schwerere Entzündungsvorgänge beobachtet, wie sie sich durch andere Chlorverbindungen und lungenreizende Stoffe, z. B. Phosgen, hervorgerufen werden. Auch bei langdauernder Einwirkung von relativ hohen Konzentrationen kam es bei den Versuchstieren weder zu akuten schweren Störungen, noch zu Dauerschädigungen. Bei sechsstündiger Einwirkung einer Konzentration, die infolge ihrer hohen Reizwirkung von einem Arbeiter keinesfalls ertragen würde, liessen sich keine Krankheitssymptome feststellen, die auf eine Schädigung der blutbildenden Organe, der Nieren, der Leber schließen lassen (Gelbsucht, abnorme Bestandteile im Harn). Immerhin wird die Substanz in der Praxis stets nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln verwandt werden müssen. Man muß daran denken, daß ein chemischer Stoff, der dem Chloroform in seinem ganzen Verhalten so nahe steht, unter Umständen auch ähnliche schwerere Organschädigungen nach sich ziehen könnte, wie dies von Chloroform bekannt ist. Die Versuche wurden mit reiner Substanz durchgeführt. Es besteht aber die Möglichkeit, daß ähnlich wie beim Chloroform, auch beim Trichloräthylen bei unzweckmäßiger Aufbewahrung Produkte von schädlicher Wirkung entstehen.

Blutungen und Blutaustritte in inneren Organen, wie sie beim Benzol häufig beobachtet werden, waren bei den Versuchen nicht festzustellen.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß beim Arbeiten mit Trichloräthylen noch strengere Vorsichtsmaßregeln anzuwenden sind, als beim Benzin. Die narkotische Wirkung des Benzins ist erheblich geringer, während sich Benzol und Trichloräthylen in Bezug auf die narkotische Wirkung nahe stehen. Soweit dies bis jetzt zu beurteilen ist, scheint die Wirkung auf Blutgefäße, wie sie beim Benzol schon lange bekannt ist, dem Trichloräthylen nicht zuzukommen.

Gegen die Verwendung von Trichloräthylen in der Technik ist bei geeigneten Vorsichtsmaßregeln (vor allem Lüftung) um so weniger etwas einzuwenden, als wohl keines der praktisch verwendeten Lösungsmittel vollkommen ungiftig ist.

gez.: Professor Flury.

Der Inhalt dieser beiden Gutachten deckt sich vollständig mit unseren vieljährigen Betriebserfahrungen. Bei sehr unvorsichtigem und unsachgemäßem Arbeiten kann es zu Rauschzuständen und zu vorübergehender Bewußtlosigkeit kommen. Charakteristisch für das Trichloräthylen ist aber im Gegensatz zu den Aussagen von Herrn Professor Lewin der Mangel an schädlichen Nachwirkungen.

Wir halten es für ersprieslich, daß die für das Arbeiten mit allen Fettlösungsmitteln notwendigen Vorsichtsmaßregeln, also möglichstes Arbeiten in geschlossenen Gefäßen, gute Lüftung der Arbeitsräume, sachgemäße Instandhaltung der Apparatur, in ihrer Wichtigkeit den Verbrauchern immer wieder vor Augen geführt werden und halten eine möglichst genaue Erforschung der Eigenschaften der Lösungsmittel, sowie eine entsprechende Belehrung der Verbraucher für sehr verdienstlich. Es muß aber darauf bestanden werden, daß der Zusammenhang zwischen später auftretenden Krankheiten und der Aufnahme bedenklich erscheinender Stoffe tatsächlich erwiesen wird. Die in unseren Betrieben mit der Herstellung von Trichloräthylen beschäftigten Arbeiter versehen ihren Dienst schon viele Jahre; Erkrankungen sind nicht vorgekommen. Selbst in jenen Fällen, wo unter Mißachtung der Vorschriften und Vorsichtsmaßregeln Arbeiter in Trichloräthylen-Behälter hineingefallen sind und in bewußtlosem Zustande herausgeholt wurden, haben sich, nachdem die Leute wieder zum Bewußtsein gelangten, keine dauernden Nachwirkungen gezeigt.

Die Aeußerungen von Herrn Professor Lewin sind daher geeignet, den wahren Sachverhalt zu verwirren, denn es kommt bei der technischen Verwertung von Stoffen nicht so sehr auf die augenfällige momentane Wirkung an, d. h. in diesem Falle auf die reizende und betäubende Wirkung, sondern auf die Frage, ob bei längerem Arbeiten bleibende Schädigungen eintreten. Die narkotische Wirkung des Trichloräthylens ist in ähnlichem Maße vorhanden, wie beim Benzol und wir wünschen nicht, daß in dieser Hinsicht bezüglich Trichloräthylen eine leichtsinnige Auffassung der Verbraucher Platz greife. Bezüglich der Dauerwirkungen aber steht auf Grund unserer Erfahrungen und der obengenannten Gutachten fest, daß von einer besonderen Gefährlichkeit des Trichloräthylens nicht gesprochen werden kann. Wenn daher Anlage und Arbeitsweise so beschaffen sind, daß die Arbeitenden keine Geruchsbelästigung verspüren, so ist auch eine schädliche Einwirkung nicht zu befürchten. Genau dasselbe gilt von Perchloräthylen.

gez.: Dr. Alexander Wacker,
Gesellschaft für elektrochemische Industrie.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12e, 1. W. 55445. Reinhard Wussow, Charlottenburg und Emil Schierholz, Berlin-Schöneberg. Füllkörper für Wasch-, Reaktions-, Absorptions-, Abscheideapparate u. dgl. 19. III. 19.

12o, 27. Sch. 50108. H. Schlinck & Cie. Akt.-Ges., Hamburg. Verfahren zur katalytischen Wasserstoffanlagerung an flüssige Verbindungen. 10. VI. 16.

Erteilungen:

12o, 6. 335359. Verein für chemische Industrie in Mainz, Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestern. 11. XI. 13.

22i, 2. 335483. Berliner Dextrin-Fabrik Otto Kutzner, Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Füll- und Klebstoffes. 19. IX. 18.

23c, 1. 335611. Richard Tralls, Frohnau b. Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Schmierstoffes. 22. XI. 18.

12o, 25. 305104 „K". Tetralin-Gesellschaft m. b. H., Berlin. — Verfahren zur Hydrierung des Benzols, sowie der homologen Kohlenwasserstoffe der Benzol- und Naphthalinreihe. 8. XII. 16.

Gebrauchsmuster:

22g. 768270. Paul Pickardt, Eisenach. Schuhputzmittel in fester Form. 24. XII. 20.

22g. 768403. Karl Lenz, Berlin-Treptow. Schuhsohlenimprägniermittel in fester Form. 18. I. 21.

22h. 768482. Peter Koch, Modellwerk G. m. b. H., Köln-Nippes. Gießkokille zum Herstellen von vielkantigen Siegellackstangen. 2. II. 21.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

2. Maiheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie b i allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15: f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26. | **11. Jahrg. Nr. 10**

INHALT:

Korksteine.

Von Dr. Mehren.

Für verschiedene Zwecke sind Baustoffe erforderlich, die eine Isolierung des daraus hergestellten Raumes gegen das Eindringen von Wärme (Eiskeller), Schall und Feuchtigkeit gewährleisten. Unter den hierbei in Betracht kommenden Materialien sind auch die sogenannten „Korksteine" zu nennen, die im wesentlichen aus Steinmassen und zerkleinertem Kork hergestellt werden

Im folgenden sei ein kurzer Ueberblick über die auf diesem Gebiete — Herstellung der Korksteine — in Deutschland patentierten Verfahren gegeben.

Im Jahre 1880 meldete die Firma Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen die Herstellung von besonders leichten und keine Feuchtigkeit aufnehmenden Bausteinen an (D. R. P. Nr. 13107). Das Verfahren besteht darin, eine Masse aus Kork, Ton, Kalk, Wasserglaslösung und Harzen oder vegetabilischen Fasern zu Steinen zu formen und zu trocknen. Hierbei kann der Ton ganz oder teilweise durch Zement, Puzzolanerde, Traß, Infusorienerde oder Flugasche und der Kalk ganz oder teilweise durch hydraulischen Kalk oder Zement ersetzt werden. Später (1891) stellte die genannte Firma Bau- und Isoliersteine bezw. -materialien dadurch her, daß sie Kork oder Pflanzenmark mit einem Bindemittel, bestehend aus einer wässerigen Emulsion von Ton mit Teer, Mineralöl, fetten Oelen oder Harzseifen mischte, aus der Mischung Stücke formte und aus diesen einen Teil der Teerbestandteile durch Trocknen entfernte (D. R. P. Nr. 68532).

Etwa 10 Jahre später erhielt die Sächsische Korkstein- und Isoliermittel-Fabrik, G. m. b. H. in Einsiedel b. Chemnitz, ein Patent (Nr. 118103 vom 11. Januar 1899) auf ein Verfahren zur Herstellung von isolierenden und daher besonders für den Bau von Eiskellern und Kühlanlagen geeigneten Bausteinen. Dieses Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß man in eine Form, die einen äußeren Behälter und eine Ersatzform aufweist, zunächst Steinmasse einpreßt, dann gemahlenen Korkschrot in die Einsatzform einführt, worauf man nach Herausziehen der letzteren weitere Steinmasse in das Gefäß eingießt. Es entsteht ein Stein, der im Innern einen Kern von Korkschrot enthält.

Ungefähr zu gleicher Zeit ging Albert Haacke in Celle beim Bau von Bau- und Isoliermaterial so vor, daß er trockenes Korkklein zunächst mit mehlartig gepulvertem Pech innig durchmengte, das Gemisch sodann mit möglichst heißem Tonbrei durchknetete und schließlich die aus dieser Masse geformten Stücke bei einer das Pech zum Erweichen bringenden Hitze trocknete (D. R. P. Nr. 128231 vom 4. November 1899). Es stellte sich heraus, daß eine gleichmäßige Umhüllung der Korkteilchen mit Pechstaub nicht so einfach sich gestaltet, daher mahlte Haacke gemäß dem D. R. P. Nr. 137270 (vom 4. November 1899) das Pech mit dem Ton zusammen, setzte dann das Gemenge dem Korkklein zu, knetete das Ganze gut durch, formte und trocknete schließlich die Steine. Das Pech-Tongemenge wird unter Zusatz von Wasser und Rühren aufgekocht und der Brei dem Korklein in der Knetmaschine in siedend heißem Zustande zugesetzt. Ferner setzte er auch das durch gemeinsames Vermahlen des Peches und Tones gewonnene innige trockene Gemenge in der Knetmaschine dem Korklein zu und führte vor oder während des Knetens die nötige Menge siedenden Wassers zu. Das durch Vermahlen von Pech und Ton erhaltene Gemische kann beliebig lange selbst in verhältnismäßig warmen Räumen aufbewahrt werden, ohne daß seine mehlige Beschaffenheit die geringste Veränderung erleidet. Ferner fällt das besondere Kochen der Tonmaische fort, wodurch der Betrieb einfacher und reinlicher wird. (D. R. P. Nr. 137526 vom 4. November 1899.) Sodann setzte Haacke das Pech in dünnflüssigem, auf etwa 200° C erhitztem Zustande der aus Korkklein und Tonbrei bereiteten Mischung zu, wodurch

beim Durchkneten der gesamten Mischung eine tunlichst feine Verreibung des Pechs und damit — ohne Anwendung von zu viel Pech — eine Umhüllung der Korkteilchen mit gleichmäßig von Pech durchsetztem Tonbrei erzielt werden soll. Auch soll dadurch eine solche Dampfentwicklung und Steigerung der Wärme in der Mischung bewirkt werden, daß die Zellen der meist aus Preßballenkork stammenden und daher stark gepreßten Korkkörner während des Knetvorganges zu einem solchen Grade aufquellen, daß ein Nachquellen bei der Trocknung der geformten Stücke wegfällt. Dies hat zur Folge, daß gleichmäßigere Formhaltung erzielt wird. (D. R. P. Nr. 133034 vom 21. September 1900.) Nach beendeter Durchknetung wird die Masse am besten mittels selbsttätig wirkender Formmaschinen in Formkästen eingestampft und die geformten Stücke auf fahrbaren, eisernen Gestellen in die Trockenöfen gebracht, woselbst sie bei etwa 120—150° C getrocknet werden.

Neuerdings verbesserte die Société Anonyme des Anciens Etablissements Charles Janneau in Paris die Herstellung von Korkplatten mit Metalleinlagen in folgender Weise (D. R. P. Nr. 266176 vom 26. April 1911). Die Metalleinlagen werden mit einem Anstrich von Steinkohlenteer-Destillationsrückständen, Harz und Schweröl versehen, das sich einerseits mit dem geschmolzenen Bindemittel der Korkmasse beim Formen der Platten verbinden kann, andrerseits aber sich infolge der Wärme beim Formen der Masse nicht von der Einlage loslöst.

Um die Herstellung von Korkisoliersteinen aus Pech und Kork einfach und zweckmäßig zu gestalten, versieht die Firma Grünzweig & Hartmann die Wandungen der Formen mit entfernbaren Verkleidungen die zusammen mit den gebildeten Steinen aus den Formen entfernt werden können. Die Verkleidung kann dann von den Steinen abgenommen werden — sie besteht dann aus einzelnen Bändern, Seilstücken usw. — oder mit den Steinen fest verbunden bleiben und so eine äußere Armierung dieser Steine darstellen. Die Verkleidung kann aus Holz, Eisen oder anderen geeigneten Stoffen hergestellt werden. Zweckmäßig macht man eine der Deckwandungen der Formen für das Bindemittel durchlässig (Siebe, gelochte Bleche). (D. R. P. Nr. 277638 vom 1. Mai 1912, Unionspriorität vom 18. Mai 1911.)

Einen isolierfähigen, fugenlosen Fußbodenbelag stellen Eugen Müller und Ernst Eichert in Frankfurt a. M. dadurch aus bituminöser Korkmasse besonders auf Beton her, daß sie den Korkmassenbelag am Verwendungsort selbst erst Korkschrot in geschmolzenes Petroleumpech, Braunkohlenteerpech, Steinkohlenteerpech usw. einrühren und durch Zusatz staubfein gemahlener, schwefelhaltiger Schlacke (Kunstbims) die Masse härten. Dann trägt man die flüssige Korkmasse heiß auf die mit einem aus Kolophonium und Sprit bestehenden Harzkitt imprägnierte Beton- oder Massivdecken auf und streicht (2—4 cm hoch) das Ganze glatt. (D. R. P. Nr. 285368 vom 2. April 1914.)

Zum Schluß sei noch auf einen zur Herstellung von korksteinähnlichen Körpern geeigneten Korkschrotersatz hingewiesen, der nach Dr. Richard Wehsarg in Sommerau, Unterfranken, durch Vermahlen der Außenschicht von Kiefernrinde gewonnen wird. (D. R. P. Nr. 319501 vom 7. Juli 1915.)

Verwendungen der Zellstoff-Ablaugen.

Von Louis Edgar Andés.

Bei der Herstellung von Zellstoff oder Zellulose aus Holz sind hauptsächlich zwei Verfahren in Uebung, das Sulfit- und das Natronverfahren; in beiden Fällen handelt es sich darum, die Holzfasern, also die Zellulose, von den inkrustierenden Substanzen, Harzen usw. zu befreien und möglichst rein zu erhalten, so daß sie sowohl zur Papierbereitung wie auch zu Spinnmaterial — Fasermaterial — geeignet erscheinen. Beim Sulfitverfahren, welches als das verbreitetere gilt, werden die inkrustierenden Stoffe mittels schwefliger Säure oder deren Salzen, Sulfite (Bisulfite) gekocht; die Sulfite selbst werden hergestellt durch Einwirkung von schwefelsaurem Gas auf Kalzium- oder Magnesiumkarbonate bei Gegenwart von schwefliger Säure, wobei man sich geeigneter Türme oder Kammeranlagen bedient. Man konstruiert bei diesem Verfahren die in Anwendung kommenden Kocher sehr groß, da der Prozeß lange Zeit in Anspruch nimmt. Die Hölzer werden in Scheibchen zerkleinert, in die liegenden Kocher eingebracht und zuerst langsam mit Wasserdampf gedämpft, dann die Lauge zugegeben und bei allmählich gesteigerter Temperatur bis etwa 3 Atm. Druck erhitzt. Die Zeit des Dämpfens dauert 12 bis 15 Stunden, das eigentliche Kochen 30 bis 40 Stunden; wird auch die für das Anheizen erforderliche Zeit in Anschlag gebracht, so ergibt sich die Gesamtdauer des Prozesses mit 90 bis 100 Stunden. Nach Beendigung des Kochens resultiert Zellulose, die mit Wasser gewaschen und die Ablauge, Sulfitzellstofflauge oder Zellstofflauge, die aus dem Kocher abgelassen wird.

Beim sogenannten Natronverfahren — Natronzellstoff — kocht man das ebenfalls in Scheibchen zerkleinerte Holz mit 12° Bé Natronlauge unter sechs bis acht Atm. Druck durch mehrere Stunden. Die dann erhaltene Masse wird nach dem Waschen und Entwässern weiter verarbeitet, gebleicht, abwechselnd mit Dampf und Lauge behandelt oder auch andere Verfahren des Auswaschens in Anwendung gebracht. Die Ablauge, das ist die nach dem Kochen verbleibende Flüssigkeit, wird gesammelt und entweder verloren gegeben oder ebenfalls irgend einer Verwertung zugeführt. Das Ablassen in öffentliche Gewässer ist nicht statthaft und es bildeten die Ablaugen stets eine unangenehme Belastung der Zellulosefabriksbetriebe.

Im Handel kommen sowohl die Ablaugen der Natronzellstoffherstellung, als auch und zwar hauptsächlich, die der Sulfitzellstoffdarstellung vor und sind als Rohlaugen und gereinigte Laugen bekannt. Die Rohlaugen enthalten noch die stark färbenden Humussubstanzen, die gereinigten nur mehr geringe Anteile derselben, nachdem diese teils durch Absitzenlassen, bezw. Durchblasen von überhitzter Luft beim Eindampfen zum Oxydieren von Sulfit zu Sulfat, dann auch durch chemische Mittel, wie Aetzkalk, entfernt worden sind. Im Aussehen unterscheiden sich die gereinigten Laugen von den Rohlaugen insbesondere dadurch, daß sie fast frei sind von flockigen oder klumpigen Stoffen und ein dunkelbraunes, nicht aber schmutziges Produkt darstellen; sie bleiben beim Verdunsten mit Wasser klar und zeigen Niederschläge (Bodensatz) nahezu gar nicht. Auch bei den konzentrierten Natron- und Sulfitzellstoffablaugen gibt es (Kunststoffe 1919) Rohlaugen und gereinigte Ablaugen. Die Konsistenz wird in den meisten Fällen nach Graden Beaumé angegeben und es enthält beispielsweise die halbkonzentrierte Ablauge etwa 20 Prozent, die stark konzentrierte Lauge etwa 50 Prozent feste Anteile.

Schon mit Rücksicht auf die Transportkosten sowie auf die Versandgefäße, müssen die Ablaugen bis zu möglichst starker Konsistenz gebracht werden und es ist deren Eindampfung, da es sich um Entfernung bedeutender Wassermengen handelt, ziemlich kostspielig, und vor wenigen Jahren noch scheiterten die Konzen-



trationen vielfach an dem Kostenpunkt. Seither ist in dieser Richtung wohl eine Aenderung eingetreten, indem angesichts der hohen Preise, die für die Ablaugen gezahlt werden, die Verdampfungskosten vielleicht weniger ins Gewicht fallen. Die Zellstoffablaugen sind vielmehr sehr gesuchte Produkte geworden, deren Preis zwischen 30 und 150 Mark für 100 kg sich bewegt. Früher wußte man nichts damit anzufangen, heute dient die Ablauge zu den mannigfachsten dabei oft gerade heterogensten Zwecken, sie ist eine Art Universalmittel geworden und wenn für irgend einen Rohstoff sich gerade nichts anderes bietet, so gerät man sofort auf die Zellstoffablauge. Alle diese Verwendungen aber sind nur Notbehelfe schlechtester Art und beispielsweise ist die Ablauge, trotz Empfehlungen selbst von Fachmännern, als „Firnisersatz" überhaupt unbrauchbar; sie hat weder die erforderliche Bindekraft für feste pulverige Stoffe (Körperfarben), noch die geringste Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit oder gar Wasser. Der herrliche Firnisersatz läßt sich, getrocknet, mit Wasser unmittelbar wieder wegwischen und von einer Beständigkeit gegen Atmosphärilien kann überhaupt keine Rede sein.

Um das Eindampfen zu umgehen, hat man in Schweden angefangen, die Lauge sehr niederer Temperatur auszusetzen, wobei die Hauptmenge des darin enthaltenen Wassers gefriert, während die klebende Harzsubstanz ausgeschieden wird.

Versuche zur Entfernung des Wassers nach diesem Verfahren lassen sich im kleinen mittels Kältemischungen, in welche die Gefäße mit der Zellstoffablauge eingestellt werden, durchführen, und da das Auftauen des Wassers erst innerhalb einiger Stunden erfolgt, wenn man bis zu 20 bis 25 Kältegraden gegangen ist, so dürfte die Trennung, bezw. die Durchführbarkeit des Gefrierverfahrens im großen zu überprüfen nicht schwer fallen. Man hat ja in einigen Industrien, wie beispielsweise zum Reinigen von Leinöl, um die trübenden Schleimstoffe zu beseitigen, den Prozeß als praktisch durchführbar erkannt.

Die Haupteigenschaften der Sulfitzelluloseablauge sind nach Marcusson (Zeitschrift für angewandte Chemie, 1917) die folgenden:

Sulfatablauge gibt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure einen hellfarbigen Niederschlag von Ligninsulfosäure; derselbe wird nicht wie Fett- oder Harzsäure von Aether oder Benzol aufgenommen. Erwärmt man den Niederschlag mit der Säure, so färbt er sich unter tiefgreifender Zersetzung dunkel, gleichzeitig tritt ein deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auf. Konzentrierte Salzsäure bewirkt schon ohne Temperaturerhöhung die hier angeführte Zersetzung. In der sauren Lösung kann man mittels Ammoniak und Ammoniumkarbonat oder -oxalat beträchtliche Mengen Kalk nachweisen.

Alkohol fällt aus der Sulfitlauge ligninsulfosauren Kalk, der abfiltriert und als solcher gekennzeichnet werden kann; er löst sich in Wasser, ist unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure und spaltet auch beim Erhitzen mit Natronlauge schweflige Säure ab.

Fehlingsche Lösung wird von der Sulfitlauge stark reduziert, ebenso Farbstoffe, wie Methylenblau und Indigo, desgleichen Chromsalze. Die Naphthaöl-Schwefelsäurereaktion auf Kohlehydrate tritt deutlich ein.

Beim Eindampfen der Sulfitlauge erhält man durchschnittlich etwa 10 Prozent Rückstand von brauner bis schwarzer Färbung, der 10—15 Prozent Aschenbestandteile, 6—10 Prozent Schwefel und nur etwa $^1/_{10}$ Prozent Stickstoff enthält. Die Aschenbestandteile bestehen vorwiegend aus Kalk, daneben ist etwas Magnesia vorhanden. Zu berücksichtigen ist, daß die Sulfitlaugen nicht ohne weiters, sondern erst nach vorheriger Konzentration unter Zusatz von Alkali (Schutz gegen Rostbildung des Eisens) verwendet werden können. Die bei Verwendung stark alkalisch reagierender Sulfitlaugen auf den bearbeiteten Stücken sich einstellenden braunen Flecke bestehen nach F. Löffl nicht aus Eisenrost, wie wohl vielfach angenommen, sie sollen vielmehr auf die gerbstoffartigen, beim Verdunsten des Wassers sich bildenden Bestandteile der Sulfitlauge zurückzuführen sein. Nach den Angaben Marcussons weist die Sulfitlauge beim Kochen als charakteristisches Merkmal (auch beim Verdampfen) einen intensiven Geruch nach geräuchertem Fleisch auf.

Von Wichtigkeit ist, wie leicht begreiflich, bei allen Ablaugen der Gehalt an der das Holz inkrustierenden Substanz, dem Lignin, die wieder von der Holzart mit abhängig ist. König und Becker (Zeitschrift für angewandte Chemie, 1919, 40, 155) prüften schon in zur Verarbeitung kommendem Holz den Gehalt an Lignin nach vier verschiedenen Verfahren und zwar:

1. Durch sechs- bis siebenstündiges Erhitzen des fein gemahlenen Holzes mit einprozentiger Salzsäure unter einem Druck von sechs Atmosphären.
2. Durch Behandeln des Holzes bei Zimmertemperatur mit 72 prozentiger Schwefelsäure nach dem Verfahren von Ost und Wilkening.
3. Durch Behandeln des Holzes mit rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,21, nach den Angaben von A. Willstädter und L. Zechmeister.
4. Durch Behandeln mit gasförmiger Salzsäure.

Es schwankten bei diesen Versuchen die gefundenen Ligninmengen bei den verschiedenen zur Herstellung von Zellstoff verwendeten Holzarten zwischen 19,59 und 29,94 Prozent.

Die Nadelhölzer zeigten sich etwas reicher an Lignin als die Laubholzarten. Der Kohlenstoffgehalt der Lignine bewegte sich zwischen 67,31 und 71,35 Prozent, der an Wasserstoff zwischen 5,07 und 7,80 Prozent. Furfurol liefernde Stoffe oder Pentosane konnten in den reinen Ligninen nicht nachgewiesen werden, dagegen ließ sich durch Jodwasserstoff und Phosphor stets mehr oder weniger Methyl abspalten, während die reine Zellulose hiervon frei war. Zellstoff spaltet nur dann Methyl ab, wenn er noch mit Lignin verunreinigt ist. Neben dem Lignin suchten die oben Genannten auch die Hemizellulosen zu bestimmen, das ist jener Teil der Zellulose, der schon durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure oder durch Dämpfen hiermit unter geringem Druck hydrolisiert wird und in Zucker übergeht.

Um die Scheidung der Hemizellulosen von der schwer hydrolisierbaren eigentlichen oder Orthozellulose zu bewirken, wurde 0,4 prozentige Schwefelsäure angewendet. Hiebei wurde gefunden, daß einzelne Holzarten ziemlich gleiche Mengen Hemizellulose (Hexosane und Pentosane) enthalten, daß aber der bei gleicher Zeitdauer anzuwendende Atmosphärenüberdruck für die Hydrolyse verschieden hoch sein muß.

Verhältnismäßig ist der Gehalt der Nadelhölzer an Pentosanen gering und beträgt etwa 10— 12 Prozent bezogen auf Trockensubstanz, gegen 22—26 Prozent bei den Laubhölzern. Dagegen weisen diese einen niederen Gehalt an Lignin auf, etwa 20—26 Prozent, gegen 20—29 Prozent bei den Nadelholzarten. Die Hemizellulosen bestehen bei den Nadelholzarten entsprechend deren geringeren Pentosangehalt nur zu 8 oder 9 Prozent der Trockensubstanz aus Pentosanen und zu etwa 13 Prozent aus gärfähigen Zucker liefernden Hexosanen, während die Hemizellulosen der Laubholzarten etwa die vier- bis fünffache Menge des gärfähigen Zuckers aus Pentosanen enthalten, nämlich etwa 15—20 Prozent Pentosane gegen 3 und 6 Prozent Hexosane. Der Gehalt an Reinzellulose schwankt bei allen Holzarten zwischen 39 und 45 Prozent. Nur die Pappeln weisen höheren Reinzellulosegehalt auf, nämlich 47 und 49 Prozent.



In der nach dem Sulfitverfahren abfallenden Sulfitablauge sind etwa 1,0—1,5 Prozent gärfähiger Zucker vorhanden. Da man auf 1000 kg Holz etwa drei bis vier Kubikmeter Sulfitablauge erhält, so gewinnt man aus 1000 kg Holz etwa 40 bis 50 kg gärfähigen Zucker. Bei der Verdampfung mit 0,3—0,4 prozentiger Schwefelsäure können daraus 120 bis 140 kg gärfähiger Zucker, also zwei- bis dreimal mehr erhalten werden.

Die Versuche, die Sulfitablauge in die Praxis einzuführen, liegen schon ziemlich weit zurück, doch haben erst die besonderen Verhältnisse der letzten fünf Jahre, der immer fühlbarer werdende Mangel an den verschiedensten Rohstoffen es ermöglicht, das Produkt in manche Industrien mit mehr oder weniger Erfolg einzuführen. Außerordentlich zahlreich sind die Vorschläge, die gemacht worden sind, um aus dem Abfallprodukt etwas tatsächlich Brauchbares zu erzielen, doch bleibt die Hauptverwendung immer die als Binde- und Klebemittel, für die auch die Zubereitung eine verhältnismäßig einfache zu nennen ist. Von den zahlreichen, in Vorschlag gebrachten Verwendungsmöglichkeiten seien hier genannt: Alkalische Harzstoffe, Anstrichfarbe für Holz, Appreturmittel, Azeton, beim Färben billiger Baumwollwaren, Bindemittel für Formsand in der Metallgießerei, Bindemittel für Thomasschlackenmehl, Bindemittel bei Zeitungsdruckfarben, Brikettsbindemittel, Bohröl und Bohrölersatz, Brennmaterial (Kohle), Dextrinersatz, Dichtungsmittel, Drehöl, Druckerschwärze, Düngemittel, Eierkonservierungsmittel (anstatt Wasserglas), Emulgierungsmittel für Harze, Teer, Pech, Öle usw., Fetthefe, Filtriermaterial an Stelle von Knochenkohle, Firnisersatz, Farbstoffe für Fasermaterial, Fischfutter, Futtermittel für Haustiere, Gerbstoffe, Grundierölersatz, Harzölersatz, Holzimprägnierung in Verbindung mit Natriumlauge, Ätzkalk und Metallsalzen, Isoliermassen in Verbindung mit Füllmitteln, Klebemittel, Kolophoniumersatz, Kunstdünger, Lackersatz, Leimung von Papier, Maschinenschmiermittel in Mischung mit leichtflüssigen Ölen, Möbelpolitur, Papierimprägnierungsmittel, Pflanzenleim(Stärkeprodukt)ersatz, plastische Massen, Poliermasse, Reinigen gebrauchter Korke, Schmiermittel, Schmierseife, Schutzmittel gegen Maul- und Klauenseuche, Schwefel, Schwefelfarbstoff, Seife, speziell für das Waschen mit hartem Wasser, Spiritus, Straßenstaubbindemittel, Teichwirtschaft, Waschmittel, Wollfarbstoffe und endlich Zucker.

Von Dr. Mitscherlich wurde schon vor Jahren ein Verfahren angegeben, bei welchem nach Diffussion der Ablauge das nicht Diffundierte eingedampft, mit Kalk versetzt und hierdurch ein Verdickungsmaterial hergestellt wird. Statt diesem Verfahren läßt sich ein ähnliches einfacher und billiger ohne Osmose ausführen und resultiert dann ein allerdings weniger reines Produkt. Bei dem Bedürfnisse der Unschädlichmachung und deshalb nach ausgedehnterer Verwendung der Lauge lag es nahe, dieselbe als Klebstoff und vornehmlich als Bindemittel für Kleinkohle zu verwenden. Diese Versuche mißlangen unter anderem vollständig dadurch, daß das Bindemittel in den zusammengeklebten und getrockneten Körpern bei einer größeren Luftfeuchtigkeit stark Wasser anzog und dadurch seine Klebekraft einbüßte.

Das durch den nachfolgend angegebenen Prozeß hergestellte Klebe- und Verdickungsmittel besitzt diese nachteilige Eigenschaft nicht. Es hat freilich, sobald es in dickeren Schichten benützt wird, nach dem Trocknen fast keine Klebkraft, beispielsweise zum Kleben von Holz, weil es in dicken Schichten beim Trocknen sich stark zusammenzieht und viele Sprünge bekommt, ist aber, wie sich herausgestellt hat, in ganz dünnen Schichten, wo eine solche Zusammenziehung keine Sprünge mehr veranlaßt, ein vorzügliches Klebemittel, beispielsweise dort, wo es sich darum handelt, pulverförmige Körper zusammenzukitten. Dann ist aber auch der Ausdruck „Klebemittel" nicht am Platze, sondern es bildet das Produkt ein Bindemittel für feste mehr oder weniger feinkörnige Stoffe; da bei diesen stets mit einem gewissen Druck gearbeitet wird, so bedarf es oft gar keiner Klebkraft, die von Bedeutung wäre.

Das Verfahren selbst wird wie folgt beschrieben: Sulfitablauge wird mit fein zerteiltem kohlensauren Kalk oder Kalkmilch versetzt, im letzteren Falle bis gerade ein gelber Niederschlag sich zu bilden beginnt; der hierbei entstehende schwefligsaure Kalk wird zur Darstellung von doppelschwefligsaurem Kalk verwendet. Die Flüssigkeit oder die ursprüngliche Ablauge wird dann entweder in den Gradierwerken ähnlichen Vorrichtungen oder in offenen Pfannen oder ähnlichen Apparaten bis zum ungefähren spezifischen Gewicht von 1,2 eingedampft, welche Konzentration annähernd dadurch erkannt wird, daß sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schwache Haut bildet. Zu der heißen Flüssigkeit setzt man nun einen Kalkbrei von etwa 1,2 spezifischem Gewicht, der ebenfalls erhitzt ist, hinzu und verrührt so lange, bis eine bei gewöhnlicher Temperatur dicke, breiige, durchsichtige Masse entsteht und der Kalk verschwunden ist. Wenn dickflüssigere Körper zusammengebracht werden, so entsteht eine für solche Zwecke zu schwer knetbare Masse; weniger konzentrierte geben gelbe körnige Fällungen, die fast gar keine Klebkraft aufweisen, wenn nicht größere Mengen Ablauge hinzugesetzt werden. An Stelle des erwähnten dünnen Kalkbreies kann auch gebrannter Kalk mit sehr wenig Wasser oder ganz ohne Wasser (mit geringen Mengen Wasser zu vollständig trockenem Pulver gelöschter gebrannter Kalk) und dafür verdünnte Sulfitablauge benützt werden und statt des Kalkes lassen sich Verbindungen, welche bei anderen Prozesen der Einwirkung des Kalkes auf Sulfit- und Natronlaugen entstehen, anwenden. Diese eigentümliche, stark klebende, teigige oder teigartige wachsähnliche Masse besteht aus einer Verbindung von organischen Körpern der Sulfit- bzw. auch der Natronlauge mit Kalk, welche sich durch Zusatz von Wasser in eine pulverige Masse verwandelt. Diese Verbindung zieht nach dem Trocknen keine größere Menge Feuchtigkeit aus der feuchten Luft an, so daß die damit verbundenen Materialien in feuchter Luft nicht zerfallen. Außer zur Herstellung von Preßkohlen wird das Produkt vorteilhaft als Bindemittel besonders zur Verbindung von pulverigen Massen und zu Eindickungsmitteln u. dgl. mehr in flüssiger Form verwendet.

Saxl und Oberländer sagen über ihren Klebstoff folgendes: Die Sulfitablauge enthält außer Gips und anderen mineralischen Bestandteilen einen bedeutenden Prozentsatz von wasserlöslichem Pflanzenleim, vegetabilischem Albumin und Gummi; bei der Eindampfung bis auf 30° Bé besitzt diese Flüssigkeit eine bedeutende Kleb- und Bindekraft, ist aber nicht wasserbeständig, sondern sogar sehr hygroskopisch.

Ein wasserbeständiger Klebstoff aus der Ablauge wird auf folgende Weise hergestellt: Der Zelluloselauge wird (ob eingedampft oder nicht) ebensoviel Proteinsubstanz, wie Chondrin, Glutin, Leim, Blut, Albumin, Kasein, Fibrin, beigemengt als die Lauge selbst Klebstoff enthält und das Ganze gut verrührt. Wird dieser Mischung eine stark verdünnte Säure (Schwefelsäure) oder die Lösung eines sauer reagierenden Salzes, wie Alaun, Eisensulfat zugesetzt, so scheidet sich eine zähe Masse, das wasserdichte Klebemittel aus, welches im Wasser unlöslich ist; aber der in der Zelluloselauge enthaltene wasserlösliche Klebstoff hat sich mit der wasserlöslichen Proteinsubstanz zu dem in Wasser unlöslichen Klebemittel verbunden.

Als Beispiel mögen nachstehende Formeln dienen: 1. 10 g uneingedampfte Zelluloseablauge werden mit 5 g



einer 10prozentigen Fischleimlösung vermischt und diesem Gemisch 10 g 10volumprozentige Schwefelsäure hinzugefügt, worauf sich das Klebemittel ausscheidet. 2. 10 g einer eingedampften Zelluloselauge von 35° Bé, gut vermengt mit 10 g Tischlerleimlösung von 15 Prozent und 10 g konzentrierter Alaunlösung ergibt das wasserdichte Klebemittel von festerer Beschaffenheit. Man kann aber auch zuerst die verdünnte Schwefelsäure oder Alaunlösung zu der Lauge zugießen und dann die Leim- oder Fischleimlösung hinzufügen oder die Säure oder Alaunlösung zuerst mit der Leimlösung vereinigen und dann die Lauge mit dem Gemische verbinden. Das Bindemittel wird auch nach der Ausscheidung nochmals mit Wasser ausgewaschen. Um Gegenstände mit diesem wasserlöslichen Klebemittel zu verbinden, wird eine der zu verbindenden Flächen mit demselben dünn bestrichen, mit der anderen fest aneinander gepreßt und getrocknet. Um griesige, sandige, staubige Substanzen, z. B. Kohle, Holzkohle, Sägespäne u. dgl. zu binden, und auch in Formen zu bringen (pressen), werden dieselben mit der verdünnten Säure oder der gesättigten Alaunlösung gut durchfeuchtet und dann die Lauge mit der Leimlösung zugegeben; sodann wird das Ganze gut durchgearbeitet und in die Form gepreßt. Man kann auch zuerst die Zelluloselauge mit der Leimlösung zu den zu bindenden Körpern hinzufügen und dann die verdünnte Säure, Alaun- oder Ferrosulfatlösung beifügen; man erhält immer wetterbeständige Verbindungen.

Nach den Ausführungen von Karl Hüttenes, Düsseldorf (D. R. P. Nr. 316234) dringt bei der Verwendung der Zellstoffablauge als Klebemittel das in ihr enthaltene Wasser in die zu klebenden Stoffe, beispielsweise Papier, Wollstoffe usw. ein, durchtränkt und färbt diese. Deshalb hat man versucht, die Lauge galleartig zu machen, durch Zusätze von Chemikalien. Hierdurch wird die Klebkraft wesentlich vermindert. Nach dem vorliegenden Verfahren wird die Lauge mit Bleizucker versetzt eingedampft, es entsteht sofort ein heller Klebstoff, welcher ohne Schaden angewendet werden kann. Beispielsweise werden 1000 kg rohe Zellstoffablauge von 5 bis 8° Bé mit etwa 10 kg Bleizucker vermischt und dann eingedampft.

Das D. R. P. Nr. 307667 und Nr. 307668 für Papier- und Zellstoffwerke Feldmühle A. G. in Berlin gewinnt einen für die Papierleimung geeigneten, in Säuren unlöslichen Ligninstoff aus den Ligninsulfosäuren der Sulfitzellstoffablauge in der Weise, daß man gereinigte oder ungereinigte, eingedickte oder nicht eingedickte Ablauge in eine heiße Lösung der Alkalien einfließen läßt und bis zur Beendigung der Umsetzung weiter erhitzt.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Irvine Masson und T. Lawson Mcewan. Ueber die Wiedergewinnung von Lösungsmitteldämpfen aus Luft mittels Kresol und Schwefelsäure für Aether und Alkohol. Die Wiedergewinnung der Dämpfe von Lösungsmitteln aus der Luft der Fabrikationsräume wurde viele Jahre lang praktisch bei der Herstellung des Kordits durchgeführt und zwar handelte es sich dort um die Absorption von Azetondämpfen mit Hilfe wässeriger Bisulfitlösung. Mit der weiteren Entwickelung aber ergab sich die Notwendigkeit, auch die Dämpfe anderer Lösungsmittel, im besonderen Aether, Alkohol, Benzin u. dgl. durch Absorption wiederzugewinnen. Als Absorptionsmittel wurden für diese Fälle Kresol und Schwefelsäure als besonders geeignet gefunden und die Verfasser haben nun in ihrer Arbeit die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens näher untersucht. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Dampfdrucke von Lösungen von Aether und von Alkohol in reinem und in rohem Kresol bei verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Es wurde nachgewiesen, daß wenn Alkohol und Aether zusammen im Kresol vorhanden sind, die Partialdrucke der einzelnen Lösungsmittel gegenseitig nur wenig beeinflußt werden. Die Wiedergewinnung der absorbierten Dämpfe aus den Lösungen geschah durch Destillation. Dabei zeigte sich, daß Aether und Alkohol so hartnäckig durch Kresol festgehalten werden, daß sie erst bei einer Steigerung der Temperatur bis auf 180° C vollständig ausgetrieben werden und zwar zweckmäßig durch Wasserdampfdestillation.

Der Absorptionskoeffizient bedeutet den Prozentgehalt, der durch die Absorptionsflüssigkeit vom Gewicht des in dem eintretenden Luftgemisch enthaltenen Dampfes aufgenommen wird. Der Absorptionskoeffizient ist abhängig von der Temperatur, der Menge der Absorptionsflüssigkeit, der Konzentration des Lösungsmittels, soweit es noch nicht als Absorptionsmittel gewirkt hat und von der Anzahl der Abteilungen (Etagen) im Absorptionsturm. Die Temperatur nimmt in den Absorptionstürmen, in denen die Flüssigkeit den von unten eintretenden Luftgasgemischen entgegenströmt, von oben nach unten zu. Die latente Wärme bei der Kondensation von Alkohol beträgt 250 Cal. pro kg, bei Aether 90 Cal. pro kg, dazu kommen noch etwa 60 Cal. für die Lösung in Kresol. Dieses selbst hat eine spezifische Wärme von 0.55. Wenn nun die in den Skrubber eintretende Luft beispielsweise 40 g Alkohol und 20 g Aether pro cbm enthält, so wird bei der Absorption eine Wärmemenge frei, die ausreicht, um 1 kg Kresol um etwa 23° C zu erwärmen oder 1 kg Kresol + 1 cbm Luft um etwa 15° C. Diese Zahlen erhöhen sich natürlich entsprechend, je reicher die in die Absorptionskammern eintretende Luft an Dämpfen ist und in demselben Grad nimmt die Absorptionszahl ab. Eine Erhöhung der Temperatur um 10° C setzt den Absorptionskoeffizienten um 5—10 Prozent herab. In der Praxis kann man aber im Durchschnitt mit einer gewissen Verdünnung des Luftdampfgemisches und mit einem entsprechend großen Ueberschuß an Lösungsmittel rechnen und man wird daher im allgemeinen annehmen können, daß hierbei die Temperatur von 30° C nicht überschritten werden wird. Unter Zugrundlegung dieser Temperatur kann man berechnen, daß aus einem mit Aetherdampf gesättigten cbm Luft durch 1 kg Kresol 51,5 Prozent absorbiert werden, von Alkohol 81 Prozent. Des weiteren ergibt sich, daß die Absorptionskoeffizienten für Aether bei 30° unter Anwendung von 0,4, 0,6, 0,8, 1 und 2 kg Kresol für je 1 cbm Luft sind: 30, 39, 46, 51,5 und 68 Prozent; doch gelten diese Zahlen nur für den Fall, daß der Absorptionsbehälter nur eine Abteilung enthält. Sind deren aber z. B. zwei vorhanden, so ändern sich die Verhältnisse wie folgt: Rechnet man z. B. 1 kg Kresol auf je 1 cbm Luft, die im cbm je 100 g Aether enthält, so trifft diese Luft in der ersten Abteilung A auf frisches Kresol, das 51,5 Prozent Aether absorbiert, 48,5 Proz. gelangen nach der zweiten Abteilung B, wo ebenfalls 51,5 Prozent, das sind 25 g (0,515 · 48,5) absorbiert werden; der Rest: 23,5 g gehen verloren. Läßt man nun das Kresol der ersten Abteilung A ablaufen und wieder einen cbm Luft mit 100 g Aetherdampf zutreten, so treffen diese in der Abteilung B auf ein Kresol, das pro kg bereits 25 g Aether aufgenommen hat. Von den ganzen 125 g Aether werden wieder 51,5 Prozent absorbiert, das sind 64,5 g und die übrigen 60,5 g müssen nun in eine weitere Abteilung C geleitet werden, um nicht verloren zu gehen. Auf diese Weise gelingt es schließlich, unter Benutzung von sechs bis acht Abteilungen eine Absorption von über 90 Prozent zu erreichen.

Bei Verwendung von Schwefelsäure als Absorptionsmittel liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als hier die Konzentration der Säure und die chemische Reaktion zwischen dieser und dem Alkohol bezw. Aether zu berücksichtigen sind. Der Absorptionskoeffizient der Schwefelsäure für Aether wechselt hier z. B. von 0,02 bei 50proz. Schwefelsäure bei 30°, bis zu 4,2 bei 82 Prozent Säure und 20° C. Im Gegensatz dazu wird Alkohol selbst von einer Säure von 50 Proz. noch mit Leichtigkeit absorbiert und zwar mit solcher Lebhaftigkeit, daß es schwierig ist, den Alkohol durch Destillation wieder daraus zu gewinnen. Für Aether andererseits ist es unumgänglich nötig, große Mengen einer Schwefelsäure von nicht weniger als 70 bis 75 Prozent anzuwenden. Bei einer Temperatur von 30° C erhält man unter Benutzung einer Schwefelsäure von 74 Prozent und 1 kg auf je 1 cbm Luft einen Wirkungsgrad von 86 Prozent, vorausgesetzt, daß man mit sechs Abteilungen arbeitet. Bei einer Steigerung der Säuremenge auf 1,5 kg pro cbm Luft erreicht man eine fast vollständige Absorption. Bei Verwendung von 66er Schwefelsäure muß man mindestens 5 kg für den cbm Luft rechnen und außerdem noch mit einer größeren Zahl von Abteilungen arbeiten. Während bei der Absorption der Aether größere Schwierigkeiten macht als der Alkohol, ist es bei der Wiedergewinnung durch Destillation umgekehrt. Hier läßt sich der Aether leicht abtreiben, während der Alkohol zurückbleibt und zwar unter Umständen als Aethylschwefelsäure. Es wurden zur näheren Untersuchung dieser Verhältnisse Destillationen mit Gemischen von Alkohol und Schwefelsäure verschiedener Konzentration ausgeführt und in den erhaltenen Destillaten der Gehalt an Alkohol und Aether festgestellt. Dabei zeigte sich, daß mit 82prozentiger Säure praktisch kein brauchbares Resultat erhalten wird und daß man, um ein befriedigendes Ergebnis zu erzielen, die Säure bis auf 50 Prozent verdünnen muß. Je stärker man aber die Säure verdünnt, um so wässeriger werden natürlich auch die Destillate. Am besten ist es, die Säure auf etwa 40 Prozent zu verdünnen und bei Temperaturen von 130—150° zu destillieren. Die Destillation bei 150° liefert im Rückstand eine Schwefelsäure von etwa 60 Prozent, die bei 130° eine solche von 50 Prozent; außerdem bleibt immer noch etwas unzersetzte Aethylschwefelsäure zurück Doch ist dies, wenn man kontinuierlich arbeitet, nicht als Verlust z

bezeichnen. Handelt es sich lediglich um die Absorption von Aether, so tut 75prozentige Schwefelsäure dieselben Dienste, wie Kresol; kommen aber Aether und Alkohol in Frage, so ist Schwefelsäure zu kostspielig und kann nicht mit Kresol in Wettbewerb treten. Ist Alkohol allein vorhanden, so ist das einfachste und billigste Absorptionsmittel immer Wasser. (J. of the soc. of Chem. Ind. 1921, 31—37.) Hgl.

Verfahren von Hahn. (Le Caoutchuc et la Gutta-Percha 192,0 S. 10646.) Das Verfahren betrifft die Herstellung von künstlichem Perlmutter. Man bereitet sich eine Lösung von 1 Teil Nitrozellulose in 78 Teilen 90prozentigem Alkohol und 21 Teilen Aether und gibt zu dieser 5—10 Teile von sirupösem Natriumsilikat. Die Lösung wird auf Papier oder Holz aufgebracht und bei gewöhnlicher Temperatur zum Verdunsten gebracht. Das Silikat zeigt eine Vielzahl feiner, fast unsichtbarer Risse und seine einzelnen Teilchen brechen das Licht in die Regenbogenfarben. Der optische Effekt läßt sich durch Ersatz des Natriumsilikats durch Kaliumsilikat und verschiedene Nitrozellulosemengen, sowie die Schnelligkeit der Verdampfung verändern. Ein Zusatz von 25 Prozent Schwefelkohlenstoff oder Benzol bringt eine wesentliche Aenderung im Glanz und der Färbung hervor. Himmel poliert die Oberfläche mittels eines nachgiebigen Stoffes (wie Leder) und verteilt verschiedene Bronzepulver auf der Oberfläche, worauf er sie mit einer eingeschnittene Zeichnung aufweisenden heißen Matrize behandelt. Der Glimmerlack wird durch Mischen von 20—30 Teilen Glimmerpulver und 4 Teilen Nitrozellulose erhalten. K.

Oddo B., Das Absorptionsvermögen der Zellulose und Nitrozellulose für Gas. (Gazz. Chim. Ital. 49, S. 127.) Nach angestellten Versuchen absorbiert die Zellulose verschiedene Gase steigend mit der Löslichkeit der Gase in Wasser. Die Deka- und Endekanitrozellulose absorbiert trockene Salzsäure und Schwefligsäureanhydrid. K.

Oddo B., Nitrozellulose. (Gazz. Chim. Ital. 149, S. 140.) Verfasser hat die Herstellung und die Eigenschaften einer (Tetraazetyloktonitro-) Nitroazetylzellulose studiert. K.

Dupont J., Biegsames Produkt aus Zelluloseazetat. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1920, S. 10662.) Aus Zelluloseazetat erhält man nach Zusatz eines Gemisches von o- und p-Hydroxybenzylalkoholen biegsame Massen. K.

Minck P., Zelluloseprodukte. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1920, S. 10662.) Eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung wird in ein Kupferkarbonat und ein Alkalihydroxyd enthaltendes Füllbad eingebracht. K.

Edwards J. D. und Pickering S. F., Durchlässigkeit der Ballongewebe. (Journal of the Ind. Eng. Chem. 11, S. 966.) Um ein Gewebe auf seine Gasdurchlässigkeit zu prüfen, wird es zwischen die beiden Hälften eines Metallringes gespannt, der alsdann geeignet ist, zwei Kammern voneinander zu trennen. Dann läßt man durch die eine Kammer reinen Wasserstoff unter einem Druck von 30 mm und durch die andere einen solchen von Kohlendioxyd. Der Ring ist von einem Wasserbad von 25° umgeben. Der durch das Gewebe hindurchgehende Wasserstoff wird durch die Kohlensäure durch ein Gefäß mit kaustischer Sodalösung hindurchgeführt. Dort wird die Kohlensäure absorbiert und der annähernd reine nur ein wenig Luft aus der Kohlensäure enthaltende Wasserstoff wird in einer Explosionspipette gemessen. K.

Bücher-Besprechungen.

Deutsche Faserstoffe und Spinnpflanzen. Zeitschrift für die Industrie der Kunstseide, Stapelfaser, Papier, Zellstoffgarne sowie ähnlicher Ersatzspinnstoffe, sowie für Anbau und Verwertung heimischer Faserpflanzen. Herausgeber und Eigentümer: **Dr. Richard Escales**, Kommissionsverlag: Georg D. W. Callwey in München. 3. Jahrgang 1921. Erscheint z. Zt. in monatlichen Doppelheften zum Preise von Mk. 40.— halbjährlich.

Das Januar-Heft enthält eine größere Abhandlung von H. Jentgen über die neuerdings zu großer Bedeutung gelangten Topfspinnmaschinen, daran schließen sich Referate über heimische Ersatzfaserstoffe, optimalen Drall der Papiergarne, Kotonisierung sowie Bücherbesprechungen. Sehr aktuell sind die Patentberichte (17). Es folgen kleinere Mitteilungen über Kunstseide- und Papiergarn-Industrie, sowie Patentlisten. — Das Februar-Heft bringt Prüfungsresultate von drei Sorten Viskose-Kunstseidengarn sowie einen Aufsatz über Malven- und Yukkafasern, anschließend eine größere Anzahl von Referaten und Patentberichten (23), weiterhin eine Reihe von technischen und wirtschaftlichen Mitteilungen sowie Patentlisten.

Im März-Heft gibt Geh. Rat Prof. Dr. Behrens einen Ueberblick über „Neuere Erkenntnisse im Röstverfahren", woran sich ein Aufsatz von Dr. Schwarz über „Zelluloseätherseide" schließt. Nach Referaten und Buchbesprechung folgen Berichte über 26 In- und Auslandspatente. Der Erfinder des „Zellulon", Herr G. Türk, nimmt dann zur Frage Papiergarn gegen Zellulon Stellung, während andrerseits für Papiergarn eine Lanze gebrochen wird. Wirtschaftl. Mitteilungen über Kunstseide-Industrie usw., Schilderung des Haardynamometer, Färbungen auf Kunstseide und Stapelfaser folgen. Im April-Heft erschienen u. a. Aufsätze über Kunstseide-Spinnmaschinen und neue Spinndüsen. Die Zeitschrift „Deutsche Faserstoffe und Spinnpflanzen" wird neuerdings von den Kunstseidefabriken und -Interessenten des In- und Auslands mit besonderem Interesse verfolgt, daneben nimmt die Papiergarn- und Ersatzfaser-Industrie lebhaften Anteil an der Entwicklung der Zeitschrift. —s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 335724 vom 22. März 1919. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Rostschutzmittel. Durch das Patent Nr. 313617 ist ein Verfahren zur Herstellung von phosphorsäurehaltigen Oelen und Fetten geschützt worden, bei dem Oele und Fette, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, so beispielsweise Rizinusöl, Traubenkernöl, Wollfett usw., mit Phosphorsäureanhydrid in der Kälte oder bei mäßiger Wärme behandelt werden. Es hat sich nun herausgestellt, daß die so erhaltenen Oele und Fette, die die Phosphorsäure in organisch gebundener Form enthalten, eine außerordentlich starke rostschützende Wirkung auf blankes Eisen ausüben, und zwar haben die vorgenommenen Versuche ergeben, daß die rostschützende Wirkung der phosphorsäurehaltigen Oele und Fette diejenige der nicht mit Phosphorsäure behandelten Oele und Fette bei weitem übertrifft. Beispielsweise zeigte ein mit phosphoriertem Rizinusöl behandeltes blankes Eisen, nachdem es drei Monate dauernd einer feuchten warmen Atmosphäre ausgesetzt war, noch seinen ursprünglichen Glanz, während andere unter denselben Bedingungen ausgelegte Eisenteile, die mit gewöhnlichem Rizinusöl, Leinölfirnis, Vaseline und verschiedenen Rostschutzmitteln des Handels behandelt worden waren, schon nach wenigen Tagen Rost ansetzten und nach drei Monaten fast vollkommen verrostet waren. Die rostschützende Wirkung der phosphorierten Oele und Fette ist so intensiv, daß eine fast unsichtbare dünne Schicht dieser Oele und Fette auf dem Eisen, wie man sie erhält, wenn man die Oele oder Fette mit einem Polierbausch dünn aufreibt, genügt, um einen vollkommenen Rostschutz zu erzielen. Die neuen Rostschutzmittel können auch mit flüchtigen Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol oder Spiritus, verdünnt angewendet werden. Auch wird die rostschützende Wirkung anderer Oele und Fette, sowie diejenige von Lacken und Oelfarben, und schließlich diejenige anderer Rostschutzmittel durch Zusatz einiger Prozente der phosphorierten Oele wesentlich erhöht. K.

Amerik. Patent Nr. 1355834. Hanns John in Prag. Verfahren zur Herstellung von Aldehydkondensationsprodukten, die technisch verwertbar sind. Man läßt einen aliphatischen Aldehyd (Formaldehyd) auf Kohlensäure enthaltende Amide (Karbamid, Thiokarbamid) in hoch erhitztem Zustande einwirken. Die neuen Produkte sind elastisch, unlöslich in allen inerten Lösungsmitteln und stellen einen Kautschukersatz dar. Gehärtet können sie Ebonit, Zelluloid usw. ersetzen. K.

Amerik. Patent Nr. 1356075. Edgar A. Leake in Lawrence, Massachusetts. Poliermischung. Die Mischung besteht aus 22,7 Prozent Leinöl, 1,5 Prozent Salzsäure, 5 Prozent Alkohol, 4,5 Prozent Antimontrichlorid, 62 Prozent Essigsäure und 8 Prozent Methylorange. K.

Amerik. Patent Nr. 1356128. Alfred L. Connors und Francis A. Rutledge in Woody, Kalifornien. Mittel zum Auffrischen von Politur und Färbung und Konservieren. Das Automobilpoliermittel besteht aus gelbem Petroleum, Baumwollsamenöl, Eiweiß und Leinöl. K.

Amerik. Patent Nr. 1356440. Edmund M. Flaherty, Parlin, New Jersey (übertragen an E. J. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware). Pyroxylinlösungsmittel und solches enthaltende Gemische. Das Pyroxylinlösungsmittel besteht aus einer Mischung von normalem Butylazetat und einem Kohlenwasserstoff (Benzin) gegebenenfalls mit einem Alkohol der Paraffinreihe. Die Gemische bestehen aus Pyroxylin (Nitrozellulose), Normalbutylazetat, einem Kohlenwasserstoff (Benzin) und einem Alkohol der Paraffinreihe (Normalbutylalkohol). K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 335750 vom 16. Mai 1917. Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges. in Bochum und Dr. Siegfried Hilpert in Bonn. Verfahren zur Herstellung schnell trocknender Lackfarben. Zusatz zum Patent Nr. 324722. Nach dem Verfahren des Hauptpatents Nr. 324722 werden zur Herstellung sehr schnell trocknender Lackfarben die aus den Abfallsäuren der Benzol- und Steinkohlenteerfabrikation unter Vermeidung der Verkohlung abgeschiedenen Harze, nötigenfalls unter Zufügung von Lösungsmitteln, mit Körperfarben gemischt. Zur weiteren Anpassung an bestimmte Verwendungszwecke ist noch der Zusatz von Kopalen, Harzen, trocknenden Oelen und Sikkativen vorgesehen. Es hat sich nun gezeigt, daß außer diesen Stoffen noch die billigen Teeröle verwendet werden können, deren Anwesenheit eine glatte Verbindung der Harze mit den Körperfarben ermöglicht und den Harzen besondere Geschmeidigkeit verleiht. Als Teeröle kommen die über 180° siedenden Oele in Betracht, welche bei der Fabrikation des Steinkohlenteers, des Benzols und des Ammoniaks entfallen. Die Teeröle können auch ohne gleichzeitige Verwendung von Körperfarben mit dem Abfallsäureharz vermischt werden und ergeben beispielsweise bei Zumischung von 20 bis 50 Prozent der

aus den Abfallsäuren hergestellten Harze einen rasch trocknenden Lack, indem sie in Verbindung mit dem Abfallsäureharz die Wirkung von Leinöl bezw. Firnis ausüben. Durch Veränderung des Mischungsverhältnisses kann man die Trockenzeit beliebig einstellen. K.

D.R.P. Nr. 335775 vom 14. August 1919. Albert Kauffmann in Asperg, Württ. Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse für Ledersohlen. Nach vorliegender Erfindung soll eine Anstrichmasse für Schuhsohlen geschaffen werden, welche das Abnutzen der Sohlen verhindern und deren Lebensdauer verlängern soll. Außerdem ist die Masse geeignet, die Sohlen wasserdicht zu machen, sie hart und widerstandsfähig zu gestalten und den Fuß warm und trocken zu halten. Die Masse läßt sich aber auch als Füllstoff für Sohlenverletzungen vorteilhaft verwenden und dient gleichzeitig dazu besondere Flicken, Sohlenschoner und Ersatzsohlen mit der Sohle zu verbinden. Die Masse kann in Form von Stangen, Platten, als eingegossene Masse in Schachteln, Tuben usw. in den Handel gebracht werden und in Verbindung mit eingebetteten Schonerteilen oder als Auftragmasse auf Unterlagen ebenfalls. Die Masse besitzt Widerstandsfähigkeit gegen Nässe, mäßige Wärme, Kälte, eine Biegsamkeit und gewisse Elastizität, wodurch der Gang elastisch wird. Die Masse hat den besonderen Vorteil, daß sie dick aufgetragen, sich nicht breittritt, daß sie so viel Klebkraft besitzt, um feinen Sand und Staubteilchen, wie sie sich auf den Straßen vorfinden, aufzufangen und diese als Mittel gegen Abnutzung mit zu verwenden. Als wesentliches Merkmal bleibt der Masse die Beibehaltung ihrer Eigenschaften auch bei wiederholter Erhitzung zu eigen. Die nach vorliegendem Verfahren hergestellte Masse läßt sich gut mit Leder, Holz, Zelluloid und zelluloidartigen Stoffen, Kunstleder, Gummi, Drahtgewebe, Papier, Gewebe und anderen Faserstoffen verbinden und bröckelt nicht ab, was ein besonderer Vorzug der Masse ist. Als Grundstoff der nach diesem Verfahren hergestellten Masse werden Steinkohlenteer, Steinkohlenteerpech, Kalk, Silber- bezw. Quarzsand, Zement und Gips verwendet. Zunächst wird der Teer mit Kalk unter Erhitzen gehärtet, wobei ungelöschter Kalk zur Verwendung kommt, welcher die noch im Teer enthaltenen Wasserteilchen unter Blasenbildung verdampft. Das Eigenartige liegt hierbei darin, daß der ungelöschte Kalk selbst zur Erhitzung der Masse mit beiträgt. Ist die Masse genügend lange erhitzt, so wird Pech zugesetzt und unter Umrühren Sand, etwas Zement und Gips. Zement und Gips erhöhen die Widerstandsfähigkeit und Plastizität. Man kann noch geeignete bekannte Füllstoffe wie Infusorienerde, Talkum, Graphit usw. anwenden. Anstatt Teer und Pech lassen sich auch asphaltartige Stoffe (Goudron, Bitumen usw.) verwenden. Man kann auch zum Erhärten des Teers usw. Schwefel benutzen, wie dies ebenfalls an sich bekannt ist. Durch die Verwendung von Kalk als Härtemittel für den Teer wird an dem verhältnismäßig teuren Pech gespart. Als Ausführungsbeispiel dienen z. B. 20 Teile Teer, 25 Teile Pech, 55 Teile Silbersand, 40 Teile Kalk, 5 Teile Zement und 15 Teile Gips. K.

Oesterr. Patent Nr. 82164. Fa. Gummi (Foreign) Limited in London. Verfahren zur Herstellung homogener Massen aus Kolloiden, Glyzerin und Mineralölen. Den Massen aus Kolloiden, Glyzerin und Mineralölen werden vor der Härtung mit Bichromaten Dextrin zugesetzt. Dadurch erfolgt eine gleichmäßige Verteilung des Oeles in der Masse. K.

Brit. Patent Nr. 13100/1914. John Herschel Hardcastle und Albert Horace Taylor in London. Lack. Man mischt Zelluloseazetat, Azeton, Alkohol, Benzol, Trichloräthylen, Resorzindiazetat und Chloroform. K.

Brit. Patent Nr. 14812/1914. George Woodhead, London. Material zum Dichten und Ueberziehen. Man mischt ein vegetabilisches Oel, Glyzerin, in Oel gemahlene Kohle und Portland-Zement. K.

Brit. Patent Nr. 15875/1914. Chemische Fabriken Dr. Kurt Albert und Dr. Ludwig Berend in Amoeneburg. Verfahren zur Herstellung von in Oel löslichen Phenolaldehydharzen und Firnissen daraus. Die aus Phenolen und Aldehyden erhaltenen Harze werden mit natürlichen oder künstlichen Harzen oder fetten Oelen oder Gemischen dieser geschmolzen, bis in fetten Oelen lösliche, klare Harzmassen entstehen. K.

Brit. Patent Nr. 17413/1914. Ludwig Zinsser in Murr bei Marbach. Oelhaltiger Füllstoff und Absorptionsmaterial zur Herstellung von Linoleum, Steinholz und Dynamit usw. Verwendung für die genannten Zwecke finden gemahlene Erdnußschalen. K.

Brit. Patent Nr. 20260/1914. Arthur Villiers St. Armande und Thomas Reid in Glasgow. Verfahren zum Konservieren von Holz. Das Holz wird mit Dichlorbenzol oder — und — seinen Homologen allein oder im Gemisch mit anderen Stoffen (Kreosotöl, Naphthalin) behandelt. K.

Brit. Patent Nr. 23421/1913. Perkins Glue Company in Lansdale, Pennsylvania. Verfahren zur Herstellung von Leim. Ein Gemisch von einem oder mehreren Stärkekohlehydraten mit Wasser und Alkali wird in verschiedener Viskosität hergestellt. K.

Brit. Patent Nr. 29614/1913. Lauritz Petersen-Hviid in Kastrup bei Kopenhagen. Verfahren zum Färben, Imprägnieren und Weichmachen von Holz bei hoher Temperatur. Das imprägnierte Rohholz wird in einem geschlossenen Gefäß durch Dampf erhitzt und, wenn das Freiwerden von sauren Verbindungen eintritt, mit gasförmigem Ammoniak behandelt. K.

Amerik. Patent Nr. 1356015. Claude Roy in Paris. Verfahren, um Holz undurchlässig zu machen und die darin enthaltenen Flüssigkeiten zu gewinnen. Man treibt in das Holz eine wässerige, Kalk und Ammoniak enthaltende (Eiweiß-) Kaseinlösung ein, zerschneidet den Stamm dann zu Brettern und erhitzt sie in einer heißen Kammer. K.

Amerik. Patent Nr. 1356267. Charles Angus Cleghorn in Woburn Sands, Engl. übertr. an The Gayner Pneumatic Company, Limited in London. Verfahren zur Herstellung eines Ueberzugstoffes aus türkischem Vogelleim. Der aus den Früchten von Cordia Myxa und Cordia Latifolia gewonnene türkische Vogelleim wird auf etwa 180° F erhitzt und unter Rühren allmählich Alkohol und eventuell Diatomeenerde zugesetzt. K.

Amerik. Patent Nr. 1356847. Mario Arosio in Mailand. Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit und Beseitigung der Hygroskopizität hölzerner Gegenstände. Die Holzgegenstände werden mit Vulkanfiber umgeben und dann mit einem Häutchen von Zelluloid oder Azetylzellulose überzogen. K.

Amerik. Patent Nr. 1358914. Walter Alexander und John. E. Clegg in New York. Verfahren zur Herstellung eines Ueberzugsmittels. Eine Borverbindung (Borsäure) wird in einem flüchtigen Lösungsmittel bis zur Sättigung gelöst und die Lösung mit einer Zellulose(ester)lösung gemischt. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Brit. Patent Nr. 8820/1914. Henry Bleckly Fox-Bourne und Walter Fox-Bourne, Coon.beberry, Sarrey. Verfahren zur Herstellung schmelzbarer Stoffe. Man mischt Asbest mit einem Bindemittel (Steinkohlenpech) und preßt das Gemisch in Blockform, erhitzt den Block bis zum Schmelzen des Bindemittels, kühlt ihn ab, zerkleinert ihn, mischt die Stoffe und preßt sie. K.

Brit. Patent Nr. 13508/1914. Adrien Pinel in The Houlme, Frankreich. Verfahren zur Ueberführung der Locustabohnen in ein zur Gummigewinnung geeignetes, trockenes Pulver. Die enthülsten Bohnen werden in feuchtem Zustande gemahlen, getrocknet und nochmals gemahlen. K.

Brit. Patent Nr. 15038/1914. William Gerhard Friedrich Siegmann in Baltimore. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man mischt Magnesiumoxyd (4 %), Magnesiumsulfat (2 %), Natriumchlorid (1/2 %), Kieselgur (10 %), Wasser, Schwefelkohlenstoff, Asbest und Harz. K.

Brit. Patent Nr. 19211/1914. William Harbutt in Bathampton. Plastische Masse. Man mischt Platizin (hergestellt aus Schwefel und vegetabilischen Oelen) mit einer faserigen Masse (Wolle oder Baumwolle). Das neue Produkt eignet sich (in dünnen Platten) zur Herstellung von Bandagen usw K.

Brit. Patent Nr. 28453/1913. George Hugh. Tatham, Duncan Ramsey Blair, Charles Thomas Westwood und John Hanford Dunkin. Verfahren zur Gewinnung von Gelatine aus Fischgräten. Zunächst wird die harte Schicht der Gräten entfernt und die Phosphate sowie anderen Metallsalze extrahiert, dann werden die Gräten 1—3 Tage lang auf 105—110° C in einem Gefäß mit Dampfmantel erhitzt. Gegebenenfalls wird die so gewonnene Gelatine mit Gerbsäure behandelt. K.

Amerik. Patent Nr. 1359137. Raymond Samuel Wile in New York. Material zum Ausfüllen von Vertiefungen im Messingguß. Man mischt Messingpulver mit nicht mehr als 10 Prozent gebrannten Kalk und setzt Phosphorsäure hinzu. Man kann auch Messingspäne mit Aluminiumphosphat und Zinkoxyd geben. Schließlich setzt man zu dem Gemisch Wasser. K.

Amerik. Patent Nr. 1355830. Byron W. Goodsell in Chicago. Plastisches Metallpackmaterial. Gekörntes Babittmetall, Glimmermehl, Bienenwachs und ein Schmieröl (Zylinderöl) werden gemischt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Mitteldeutsche Ausstellung Magdeburg 1922. Der Garantiefonds der vom 15. Mai bis 15. Oktober 1922 in Magdeburg statt findenden Mitteldeutschen Ausstellung, zu dessen Bildung bisher aus schließlich Magdeburgs Industrie, Handel und Gewerbe eingeladen worden war, hat bereits die Höhe von 3¼ Millionen Mark erreicht. Die Anmeldungen und Anfragen zur Beschickung der Ausstellung lassen das starke, ständige steigende Interesse der mitteldeutschen Industrie für die Ausstellung erkennen. In der letzten Sitzung des städtischen Ausschusses wurde die Frage, ob die komunistischen Unruhen oder die außenpolitische Unsicherheit durch die Maßnahmen des Feindbundes eine Verschiebung der Ausstellung geboten erscheinen lassen, übereinstimmend verneint. Die Stadt Magdeburg ist von den Unruhen nicht nur vollkommen verschont geblieben, sondern auch die Arbeiterorganisationen Magdeburgs haben durch ihre Beteiligung am Garantiefonds der Ausstellung gezeigt, welche Bedeutung auch sie der Ausstellung für den Wiederaufbau des Wirtschaftslebens beimessen. Gegenüber den Sanktionen des Feindbundes haben führende Köpfe der deutschen Industrie ihrer Meinung dahin Ausdruck gegeben, daß die deutsche Industrie sich nunmehr in höheren Maße um das Inlandsgeschäft und besonders den mitteldeutschen Markt bemühen werde. Es ist deshalb erst recht zu erwarten, daß die

deutsche Industrie der Mitteldeutschen Ausstellung ein noch viel größeres Interesse entgegenbringt. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an die Geschäftsstelle der Mitteldeutschen Ausstellung, Magdeburg, Kaiserstraße 30.

Technische Notizen.

Ueber die Nachbildung von Perlmuttermustern in Zeichnungen auf Glas. Bei den nunmehr wieder häufiger auftretenden Anfragen über die Herstellung perlmutterartiger Effektwirkungen auf Glas möchten wir die Leser auf ein in Frankreich mit gutem Erfolge angewandtes Verfahren aufmerksam machen, das sich in vielen Beziehungen auch einer anderen industriellen Verwertung zuführen lassen dürfte.

Die nachstehend geschilderte Methode bezweckt die Erreichung von Ueberzügen auf Glas, welche so erscheinen, als ob sie mit Perlmutter hinterlegt wären. Man geht bei dem französischen Verfahren von dem Grundsatze aus, die Lichtreflexe der Perlmutter in irgend einer Weise nachzubilden. Hierbei wird zunächst die Oberfläche einer beliebigen Glasplatte beliebig gewellt und dann durch dünne Ueberzüge aus Lösungen mit leicht verdampfenden Lösungsmitteln zum Irisieren gebracht. Die Interferenzfarben erscheinen unregelmaßig verteilt infolge der Unterschiede der Dicke der dünnen Schichten, die durch die verschiedenen Vertiefungen der Wellung entstehen. Die Interferenzfarben sind aber nur dann gut wahrnehmbar, wenn zur Herstellung des Irismusters eine Flüssigkeit verwendet wird, die geeignet erscheint, einen sehr dünnen festen Rückstand zu hinterlassen. Diese Vorarbeit könnten wir sozusagen als mechanischen Vorgang bezeichnen.

Die auf diese Weise erhaltene Perlmutterschillerwirkung ist aber sehr schwach und obgleich sie ein Durcheinander von allen Spektralfarben zeigt, hat sie doch lange nicht das Aussehen der Perlmutter. Um dies zu erzielen, werden die Farbenstrahlungen der gewellten und irisierenden Platte durch eine opalisierende, vorzugsweise leicht mattierende Schicht geleitet. Die Nachbildung der Farbenwirkung wird dadurch mehr vollendet, daß die gewellte Platte mit einem lichtundurchlässigen Glasscheibchen bedeckt wird, auf der die Zeichnung transparent vorgesehen ist. Die transparenten Teile der Zeichnung erscheinen dann in einer lichtundurchlässigen Umgebung als ob sie wirklich aus Perlmutter beständen. Die Wellung der Oberfläche vor der Irisierung durch dünne Ueberzüge aus dem Rückstand leicht verdampfender Flüssigkeiten wird hierbei nur dazu verwendet, um durch eine verschiedenartige Verteilung der dünnen Ueberzüge und der dadurch sehr verschiedenen Erhöhungen und Vertiefungen der auf diese Weise gebildeten Oberfläche scharfe Lichtkontraste zu schaffen, die aber nur dann sichtbar werden, wenn eine das Licht zerstreuende Schicht und eine Glasscheibe aufgelegt wird, auf welcher die Zeichnungen transparent erscheinen.

Es kann nach Belieben dieser oder jener Ton vorherrschend gemacht werden, indem man der Lösung, die den Rückstand hinterläßt, Farbstoffe gewünschter Nuance beifügt. Um ein richtiges Ausführungsbeispiel zum besseren Verständnis zu geben, wollen wir die Methode im Arbeitsgange hier genau beschreiben. Eine vernickelte Zinkplatte wird dadurch gewellt, daß sie mit einer Rolle auf eine entsprechend gravierte Matrize gepreßt wird. Die so erlangte Wellplatte wird gereinigt und in eine Lösung von normalem Kollodium von 1 Prozent Schießbaumwolle getaucht. Nachdem die Platte schnell getrocknet ist, zeigt sie eine dünne Schicht, deren Farben verschieden und verschwommen sind. Anderseits wird auf eine Glasplatte eine positive Zeichnung entweder mittels eines lichtundurchlässigen Anstrichs oder auf photographischem Wege erzeugt, wobei diese Zeichnung so ausgeführt wird, daß sie keine Halbtöne, sondern nur ganze lichtundurchlässige Striche oder durchbrochene lichtundurchlässige Flächen zeigt. Nachdem diese Zeichnung oder Photographie getrocknet ist, wird sie mit einer matt aufgetrockneten Lösung übergossen, welche aus 1000 Teilen Aether, 500 Teilen Benzin, 60 Teilen Mastix und 60 g Sandarak besteht. Diese Lösung hinterläßt auf der Glasplatte einen körnigen Niederschlag, so daß die Glasscheibe das Aussehen eines feinmattierten Glases hat. Die Zeichnung kann natürlich auch direkt auf der mattierten Fläche einer Zelluloidplatte hergestellt werden. Mit der Seite, auf der sich die Zeichnung befindet, wird nun die Platte auf die gewellte und mit Irismusterungen versehene Fläche gelegt und die schillernden Färbungen der Perlmutter machen sich sofort bemerkbar. Die irisierenden Flächen können in verschiedener Weise erzeugt werden, hauptsächlich aber nur in diesem Falle durch den Rückstand verdampfender Lösungen.

Die lichtzerstreuende Schicht kann entweder durch Niederschlag von Harz oder anderen Kolloiden oder durch mechanische Körnung, Sandstrahl oder durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Glas, Marienglas usw. erzeugt werden. Dieselbe kann aus einem selbständigen Häutchen bestehen oder einen Teil der Oberfläche der Zeichnung bilden. Sie muß aber immer zwischen der Zeichnung und der gewellten irisierenden Oberfläche lagern.

Die Anwendungsweise dieser Dekorationsmethode ist dadurch schier unbegrenzt. Sowohl zur Dekoration von Kleinglasartikeln, Schmuckwaren usw. läßt sich die Methode verwerten, wie auch zur Herstellung von Reklameschildern und ähnlichen größeren Glastafeln, bei denen farbenschillernde Effektwirkungen verlangt werden. F.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12a, 2. S. 52913. Edward Shaw, Toronto, Ontario, Kanada. Vorrichtung zum Verdampfen oder Eindicken von Flüssigkeiten. 28. IV. 20. Amerika 31. V. 17.

22g, 10. 336826. Dr. Plönnis & Co., Berlin-Friedenau. Wasserfeste Anstrichfarben. Zus. z. Pat. 301783. 29. V. 18.

12a, 2. St. 33171. Armin Stelzner, Leipzig. Verfahren zum Zerstäuben von Flüssigkeiten. 26. IV. 20.

28b, 10. Sch. 55889. Wilhelm Schröder, Berlin. Maschine zum Spalten von Leder, Gummi und ähnlichen Stoffen. 8. VIII. 19.

12i, 32. 336797. Alfred Scholz, Karlstadt a. M. Retorte zur Herstellung von Entfärbungskohle. 15. VI. 19.

12o, 11. 336945. Chemische Werke Grenzach A.-G., Grenzach. Verfahren zur Darstellung von festen Präparaten aus Transäuren. Zus. z. Pat. 335911. 6. IV. 19.

22g, 14. 337066. Dr. Carl Axel und Robert Samsioe, Stockholm. Reinigungspaste. 21. I. 20. Schweden 7. II. 19.

22i, 3. 337178. Carl Greiner jr., Neuß a. Rh. Gelatine- oder Leimbereitungsverfahren. 11. IX. 19.

23c, 1. 337157. Dr. H. Klever, Karlsruhe i. B. Verfahren zur Herstellung von haltbaren, hochviskosen Schmierölen. 27. I. 15.

22g, 10. 337189. Dr. Plönnis & Co., Berlin-Friedenau. Wasserfeste Anstrichfarben. Zus. z. Pat. 301783. 13. XI. 18.

12q, 20. 337061. Holzverkohlungs-Industrie Akt.-Ges., Konstanz. Verfahren zur Darstellung von Quecksilberverbindungen der Formaldehyd-Phenol-Kondensationsprodukte. 13. III. 19.

23c, 1. 337190. Dr. E. Erdmann, Halle a. S. Verfahren zur Gewinnung sehr viskoser Schmieröle aus Braunkohlenteer oder Schieferteer. Zus. z. Pat. 335190. 10. IX. 19.

12i, 32. 337060. Rekort-Zement-Industrie G. m. b. H., Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Knochenkohle. 2. X. 17.

22g, 3. 337063. Josef Uhr, Hochemmerich a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Anstrichfarben. 19. XI. 19.

38h, 4. 337261. Thurnherr & Co., Graubünden, Schweiz. Vorrichtung zum Imprägnieren von Holzstämmen. 12. VIII. 20. Schweiz 17. VII. 19.

Oesterreich.

Aufgebote.

Internationale Galalith-Ges. Hoff & Co. in Harburg a. d. Elbe. Verfahren zur Herstellung gleichmäßig marmorierter Kunsthornmassen aus Kasein u. dgl. durch Färbung von Masseteilen und Vereinigung derselben zu einer zusammenhängenden Masse, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Grundmasse hergestellten Stückchen mit Farbstofflösung gebeizt und nach hinreichender Beizung der Randschicht die Stückchen bis zu einer genügenden Härte ausgetrocknet und dann gelinder Knetung in der Wärme zu Blöcken, Platten, Stäben oder Formstücken verarbeitet werden, zu dem Zwecke, eine gleichmäßig gemusterte Masse zu erhalten, aus der kleine Gegenstände von möglichst einheitlichem Muster unmittelbar bei der Verarbeitung gewonnen werden. Ang. 5. VI. 16 (A 2536 — 16)

39b. Pommerhaus Gustav, Privatier in Pilsen. Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit plastischer Massen. Das zu behandelnde Material wird mit einer Metallseife versetzt und hierauf gebrannt. Ang. 10. IV. 20 (A 1697 — 20.)

12c. Deutsche Zelluloid-Fabrik in Eilenburg. Verfahren zur Herstellung von als Gelatineersatz oder für ähnliche Zwecke verwendbaren neuen Zelluloseverbindungen. Man bringt mercerisierten Zellstoff in Gegenwart von Aetzalkalien mit Chloressigsäure oder Homologen dieser Säure in Reaktion. Ang. 4. XI. 18 (A 6288 — 18), Prior. 9. I. 18 (Deutsches Reich).

Erteilungen.

39a. 84318. Dr. Amandus Bartels, Chemiker in Harburg a. d. Elbe. Mundstück für Formpressen. Beg. 1. XII. 15 (Deutsches Reich).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

1. Juniheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26. | **11. Jahrg. Nr. 11**

INHALT:

Die in Deutschland patentierten Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen (außer Leim).

Von Dr. S. Halen.

Auf dem Gebiete der Klebstoffgewinnung sind zahlreiche Erfindungen gemacht worden. Zweck der folgenden Zeilen ist, eine übersichtliche Zusammenstellung der in Deutschland patentierten Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen (außer Leim) zu geben.

Klebstoffe aus Stärke.

Aus Stärke, Schlämmkreide, Wasser und Natronhydrat stellt F. O. Claus in Danzig eine schleimige Masse von bedeutender Klebkraft her (D. R. P. Nr. 12827).

Geruchlos, neutral und unveränderlich soll der Klebstoff sein, den man nach H. R. Paul Hosemann in Berlin aus Chlorkalziumlösung, Kolophonium, Kartoffelstärke, Aetzalkalilauge, Weinsteintonerdepräparat, Chlorzink, Phenylsäure und Nitrobenzol erhält. Bei Verwendung des Klebmittels für vegetabilische Fasern läßt man das Kolophonium weg. Zwecks Erteilung bleichender Eigenschaften läßt man Kolophonium, Weinsteintonerdepräparat und Chlorzink fort und setzt Kaliumpermanganat zu. Im Falle des Zusatzes von Natriumbisulfit kann das Chlorzink vorhanden sein (D.R.P. Nr. 15251).

Um die Stärke in eine Form überzuführen, daß sie mit Wasser Lösungen von großer Klebkraft ergibt, wird sie nach dem D. R. P. Nr. 88468 nach dem üblichen Aufschließen durch Behandeln mit Magnesiumsulfat aus ihrer Lösung ausgeschieden, ausgewaschen, getrocknet und pulverisiert (J. Kantorowicz und M. Neustadt in Breslau).

J. Wezel in Leipzig erhält ein Leimersatzmittel durch Lösen von Stärke in alkalischer Keratinlösung und Wasserglas; das Keratin und Kieselsäurehydrat wird durch Zusatz von Essig- oder Oxalsäure abgeschieden (D. R. P. Nr. 130730 vom 12. Dezember 1900).

Gerson & Sachse in Berlin erzeugen einen festen Pflanzenschleim dadurch, daß man Stärke und stärkehaltige Stoffe in 1prozentiger Natronlauge mazeriert und so lange mit leicht zersetzbaren Oxydationsmitteln (Natrium-, Wasserstoffsuperoxyd) behandelt, bis die Masse nach vorheriger Neutralisation der Lauge mit Säure und Auswaschen der Aktionsmittel in kochendem Wasser sowie in kalter Lauge löslich geworden ist (D. R. P. Nr. 167275 vom 14. Februar 1903).

Um Pflanzenleime herzustellen, schließt Dr. F. Hecht in Mannheim stärkehaltige Pflanzenteile mit Alkalien auf und neutralisiert alsdann mit einem in der Kälte verseifbaren Pflanzenöl oder -harz (D. R. P. Nr. 174292 vom 24. Dezember 1904). Der erhaltene Klebstoff läßt an Güte und Klebkraft nichts zu wünschen übrig und ist infolge seines Gehaltes an Seife und mit Rücksicht auf das mit dem Oel abgeschiedenen Glyzerin geschmeidig, streichfähig und elastisch.

Mit heißem Wasser Stärkekleister liefernde Formalinstärke gewinnt E. R. L. Blumer in Zwickau i. Sa. durch Behandeln stärkehaltiger Körper mit Formaldehyd in Gegenwart wässeriger Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur, worauf man neutralisiert und auswäscht (D. R. P. Nr. 179590 vom 25. Oktober 1904).

Ferner macht The Arabol Manufacturing Co. in New York Stärke in kaltem Wasser quellfähig und als Tragantgummiersatz verwendbar durch Vermischen mit einem flüssigen in Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoff (z. B. Kohlenstofftetrachlorid) und Zusetzen von Aetzalkali (D. R. P. Nr. 180830 vom 29. März 1906).

Ein Stärkekolloid zu erzeugen gelingt ferner der Firma W. M. Wotaerspoon in Paisely, Schottland durch Erhitzen der Stärke mit einer Monokarbonsäure (Eisessig, Ameisensäure) und zwar unter Ausschluß von Wasser (D. R. P. Nr. 182558 vom 14. Februar 1903).

Das Löslichmachen von Stärke, unlöslichen Gummiarten, Algen, Flechten u. dgl. gelang der

Firma Stolle & Koppe in Rumburg, Böhmen mittels Perboratlösungen (D. R. P. Nr. 199753 vom 8. Juli 1906 und Nr. 204361 vom 5. Februar 1907).

Die Stärkeart, Konzentration, Zeit, Temperatur und Rührweise paßt die Perkins Glue Company in Lansdale, Pennsylvanien bei der Gewinnung von Holzleim aus Stärke mittels Alkalien so einander an, daß das entstehende fadenziehende Produkt die für den beabsichtigten Zweck (Holzleimung) erforderliche Streichfähigkeit annimmt (D. R. P. Nr. 282609 vom 5. November 1911). Ferner schlägt die genannte Firma vor als Ausgangsmaterial für die beschriebene Holzleimgewinnung zu weit, zu wenig oder gar nicht abgebaute Stärkeprodukte anzuwenden (D. R. P. Nr. 290850 vom 13. November 1913).

Dem Gummiarabicum ähnlich ist der Klebstoff den die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. durch Lösen der löslichen Stärke unter Zusatz wasserlöslicher Salze organischer Säuren, wie Sulfo- oder Karbonsäuren in Gegenwart oder Abwesenheit von Formaldehyd vornehmen (D. R. P. Nr. 290736 vom 13. November 1913).

Durch Behandeln von Stärke mit Säuren erhältliche lösliche Stärke führen die Farbenfabriken ferner mit Formaldehyd oder solchen abgebenden Mitteln in Gegenwart von Wasser in der Wärme in ein als Leimersatz brauchbares Produkt über (D. R. P. Nr. 318957 vom 8. Juli 1913).

Ferner ist hier des Verfahrens von Mabboux & Camell in Lyon-Vaise zu gedenken, gemäß welchem ein für Appreturzwecke und als Naturgummiersatz geeignetes, in Wasser lösliches Produkt durch Erhitzen von durch Alkalihypochlorit löslich gemachter Stärke mit Formaldehyd bei Kochtemperatur eventuell unter Druck und Eindampfen der Lösung erhalten wird (D. R. P. Nr. 320228 vom 22. November 1913, Unionspriorität 7. Januar 1913).

Sodann verrührt man nach dem Verfahren der Casein Company of America in Manhattan, New York (D. R. P. Nr. 322936 vom 18. Februar 1913) Stärke mit wenig Wasser gelöster Oxalsäure so lange, bis eine gleichmäßige Masse entstanden ist, worauf man das Lösungswasser verdampft und die Säure mit Ammoniak neutralisiert. Es resultiert eine insbesondere zur Papierleimung verwendbare Klebmasse.

Zuckerfrei ist das Dextrin, das man erhält, wenn man trockenes oder frisch hergestelltes, noch feuchtes Stärkemehl mit angesäuertem Wasser im Autoklaven unter Druck so lange kocht, bis die Masse beginnt dünnflüssig zu werden, worauf man die Säure (Schwefel- oder Salpetersäure) neutralisiert, filtriert und eindampft (August Schuhmann in Düttlenheim bei Straßburg, D. R. P. Nr. 41931). Man kann die Stärke auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Säure aufschließen, dann die Säure mit Wasser auswaschen und hierauf bei 160 bis 170° C so lange erhitzen, bis die Stärke löslich geworden ist; alsdann klärt man die Lösung, raffiniert sie und dampft auf die gewünschte Konsistenz ein (D. R. P. Nr. 43146). Weiterhin will Schuhmann den unangenehmen Geruch und Geschmack des Dextrins in folgender Weise vermeiden. Er rührt Stärkemehl beliebiger Herkunft mit frischem Wasser zu einer dicken Milch an und setzt 1 Prozent des Stärkegewichtes Mineralsäure zu. Die Masse wird nach tüchtigem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen, dann das säurehaltige Wasser abgezogen und die Säure völlig ausgewaschen. Dann wird die so aufgeschlossene Stärke mit Wasser zu einer Milch von 15° Bé angerührt und im Autoklaven mit 1/2 Prozent des Stärkegewichtes einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure bei 3 bis 4 Atmosphären gekocht, bis eine Probe die Bildung von Glykose anzeigt. Schließlich wird die Masse durch ein Knochenkohlefilter filtriert. Die erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wird auf jede gewünschte Konsistenz sogar bis zur Trockne eingedampft (D. R. P. Nr. 43772).

Dr. A. H. J. Bergé in Brüssel empfahl stärkehaltige Stoffe dadurch in Stärkegummi oder Dextrin überzuführen, daß man sie (Stärke, Kartoffelmehl oder Getreidemehl, geschrotenes oder gebrochenes oder ganzes Getreide) völlig trocken in geschlossenem Behälter einer Atmosphäre von schwefliger Säure unter Druck und in der Hitze aussetzt (D. R. P. Nr. 55868).

Helle, geruchlose und nicht widerlich schmeckende Dextrine gewinnt die Firma Carl Pieper in Berlin durch Rösten der in üblicher Weise vorbehandelten und gereinigten Stärkesorten unter Durchleiten eines trockenen oder feuchten Ozon- oder Ozonluftstromes durch die Rösttrommel (D. R. P. Nr. 79326).

In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser dagegen klar löslich ist das Produkt, das man durch Behandeln von Kartoffelstärke mit freies Chlor enthaltender Salpetersäurelösung erhält. Hierbei muß die Stärke in Milchform oder als Handelsstärke mit dieser Lösung behandelt und entweder zentrifugiert oder direkt in Trockenanlagen Temperaturen bis 80° C ausgesetzt werden (Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft in Berlin, D. R. P. Nr. 103399). Man kann mit dem gleichen Erfolge auch freies Chlor enthaltende Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure oder andere Säuren anwenden (D. R. P. Nr. 103400).

Um die Löslichkeit des Dextrins zu erhöhen, vermischt R. E. Liesegang in Düsseldorf dieses mit einem wasserlöslichen Kalziumsalz (D. R. P. Nr. 112636).

Die Firma Brueder & Co. in Arches, Vosges rührt die Stärke in kaltem Zustande mit Lösung eines Alkalihypochlorits an, läßt die Masse nach beendeter Reaktion absitzen, dekantiert und trocknet sie (D. R. P. Nr. 114978 vom 3. August 1898).

Ekman wandelt die Stärke oder Stärke enthaltendes Material mit Schwefelsäure mit 40 bis 85 Prozent H_2SO_4, am besten 79 bis 80 Prozent, bei niedriger oder mittlerer Temperatur, am besten nicht über 35°, unter Durchrühren und Stehenlassen, bis Zucker nachweisbar, und Abstumpfung der Säure (durch kohlensauren Kalk) in einen Klebstoff um, der durch Lösemittel ausgezogen und, wenn nötig, gereinigt wird (D. R. P. Nr. 141753 vom 31. März 1901).

Aus Dextrin, arabischem Gummi oder dgl. und einem die Löslichkeit befördernden Stoff (Zucker oder dgl.) und zwar einem trockenen Gemisch dieser Stoffe und Pressen bekommt man einen festen Klebstoff gemäß (D. R. P. Nr. 149550 vom 15. März 1903, Unionspriorität vom 19. Februar 1902, G. Schmalzfuß in Köln a. Rh.)

In kaltem Wasser einen Kleister ergebende Stärke erzielt J. Kantorowicz in Breslau durch Behandeln von Stärke beliebiger Art in Gegenwart eines Gemisches von Wasser und eines mit Wasser mischbaren Alkohols mit Aetzalkalien. Das erhaltene Produkt wird neutralisiert und abgeschleudert oder abgepreßt (D. R. P. Nr. 157896 vom 3. Juli 1903). Die Alkohole können auch durch andere mit Wasser mischbare und mit Stärke keinen Kleister bildende Flüssigkeiten (Azeton, Mischungen von Aether und Alkohol usw. ersetzt werden (D. R. P. Nr. 158861 vom 13. Oktober 1903). Auch behandelt er Stärke in einer Alkalisalzlösung mit Aetzkali- oder Natronlauge (D. R. P. Nr. 160259 vom 3. Mai 1905).

Weiterhin mischen J. Haake und R. Haake in Hamburg gewöhnliche, handelsübliche Stärke mit solchen Stoffen, die entweder infolge ihrer großen Affinität zum Wasserstoff das in der Stärke enthaltene Wasser zersetzen oder bei der Mengung freigeben



(Chlorkalk, Natriumsuperoxyd) und eventuell Natriumbikarbonat und erzielen dadurch ein Kleb- und Bindemittel (D.R.P.Nr. 164385 vom 23. Jan. 1903).

Den Lösungen animalischer und vegetabilischer Leime nd Klebstoffe fügen F. Lehmann und J. Stocker in Berlin Polymerisationsprodukte des Kumarons oder Indens bei und erhalten dadurch besonders gute Klebstoffe (D. R. P. Nr. 278955 vom 13. Februar 1913). Höhere Wasserfestigkeit erhalten diese Produkte durch Zusatz von Gerbstoffen (D. R. P. Nr. 290801 vom 14. Januar 1914).

Klebemittel von großer Klebkraft entstehen, wenn man den bekannten Klebstoffen Dextrin, Zelluloid, Leim, Gelatine, Gummiarabicum in wasserfreien, organischsn Lösungsmitteln wasserfreie Säuren beimischt und die wieder erkalteten Mischungen mit geringen Mengen eines Härtungsmittels (Formaldehyd) versetzt (G. Hoffmann in Pasing bei München, D. R. P. Nr. 316604 vom 17. Juli 1917). Die Klebstoffe sind dann geschmeidig und gegen heißes Wasser beständiger.

(Fortsetzung folgt).

Verwendungen der Zellstoff-Ablaugen.

Von Louis Edgar Andés. (Fortsetzung.)

M. Sarason-Berlin (D. R. P. Nr. 316080) fand, daß Klebstoffe aus Wasserglas, Zellstoffablauge usw. durch kleine Mengen Süßholzsaft, bzw. Glyzirrhin insoweit verbessert werden können, daß ihre Haftfähigkeit auch auf glatten Flächen leichter vor sich geht und das gesamte Klebevermögen befriedigend ausfällt. Es genügen Mengen von 1 auf 10000.

Klebstoffe lassen sich nach verschiedenen Angaben in der nachstehenden Weise aus Sulfitablauge darstellen. 450 Teile Zellstofflauge von 33° Bé werden ohne Erwärmung mit einer Kalkmilch aus 10 Teilen Kalkhydrat und 100 Teilen Wasser verrührt und dann nach und nach 40 Teile gebrannte Magnesia (Magnesiumoxyd) eingerührt. Auch ohne Magnesiumoxyd ist ein brauchbares Produkt herstellbar. In 90 Teile der Lauge wird eine Kalkmilch aus 10 Teilen Kalkhydrat und 70 Teilen Wasser eingerührt und die Mischung etwa 40 Minuten lang unter Umrühren erwärmt.

Gereinigte, eingedickte Sulfitzellstoffablauge von 33° Bé, klar und nicht getrübt, wird mit 10 Prozent einer Mischung von Burnol und 90 Teilen Wasser kalt verrührt. Nach einigen Stunden ist das Produkt dunkelgoldgelb und klar und schlägt, auf Papier gebracht, nicht mehr durch. Einen Etikettenleim, der auf Metall fest haftet und nicht abspringt, ergibt Sulfitzellstofflauge mit einigen Prozenten Chlorantimon vermengt.

Nach dem Amerikanischen Patent Nr. 1203856 behandelt man starke Zellstoffablauge mit überschüssigem Magnesiumoxyd und dampft die Masse im Vakuum ein. Dann fügt man soviel Magnesiumchlorid hinzu, daß der Magnesiumchloridüberschuß in Magnesiumchlorid übergeführt wird.

Ablaugen der Sulfitzellstofferzeugung besitzen angeblich schon an sich hohe Klebkraft, haben aber hohen Gehalt an Schwefel und sind leicht in Wasser löslich; setzt man die eingedickte Lauge der Einwirkung eines elektrischen Stromes derart aus, daß das Endprodukt wesentlich anodisch behandelt wurde, so erhöht sich die Klebkraft, und die unangenehmen Eigenschaften der Ablaugen vermindern sich. Nach dem D. R. P. Nr. 239675 für Dr L. Trainer-Dresden wird beispielsweise die aus dem Kocher kommende saure Lauge in eine Apparatur gebracht, in der die Flüssigkeit durch eine poröse Scheidewand in zwei Teile sich scheidet, in welchen die Anode, bzw. Kathode angeordnet sind. An der Kathode bildet sich ein schwarzer Niederschlag und zu beseitigender Schwefelwasserstoff, an der Anode tritt als Niederschlag Kalziumsulfat auf. Verursacht der elektrische Strom keine Wirkung mehr (durch Proben leicht festzustellen), so behandelt man die Ablauge mit dem umgekehrten Strom. Die zunächst im spezifischen Gewicht durch Metallabscheidung verminderte Lauge erfährt bei weiterer Behandlung eine Erhöhung ihres spezifischen Gewichtes, sie verdickt sich. Hat der Strom genügend eingewirkt, so wird diejenige Menge, welche zuletzt der Anodenwirkung ausgesetzt war, der Apparatur entzogen und weiter bearbeitet. Diejenige Menge, welche der Kathodenwirkung unterlag, wird hingegen, vom Niederschlag wieder befreit, der Anodenwirkung ausgesetzt, während man den anderen Behälter mit frischer Ablauge anfüllt, um diese der Kathodenwirkung zu unterwerfen. In dieser Weise ist ein fortdauernder Betrieb zu erreichen. Würden Temperatur und Stromstärke erhöht, so ist die Wirkung schneller, die Natur der Ablauge ist hiefür maßgebend. Die Ablaugebehälter sind am besten nach unten kegelförmig gestaltet, mit Rührvorrichtung versehen (Anode, bzw. Kathode ist beweglich), der Ablauge sind vor oder während der Behandlung geeignete Verbindungen zuzusetzen, z. B. Kalk. Durch die beschriebene Behandlung ist die Klebkraft erhöht, die Wasserlöslichkeit geringer geworden. Man kann Sulfitzellstoffablauge (D. R. P. Nr. 149461) auch zunächst von schwefliger Säure und deren Salzen befreien, dann die Lösung mit Chloral (allenfalls unter Druck) so lange kochen, bis die in ihr enthaltene Gerbsäure in Gallussäure und Zucker übergeführt und die färbenden und riechenden Stoffe zerstört sind. Die Flüssigkeit wird dann mit Proteinsubstanzen und gallertebildenden Stoffen nach Bedarf gemischt und konzentriert. Das erzeugte Produkt läßt sich als Klebe- und Verdickungsmittel verwenden.

Die Herstellung eines Klebstoffes nach D. R. P. Nr. 169403 (Mitscherlich) geschieht in der Weise, daß Ablauge, die zur Unschädlichmachung des Kalkes Glaubersalz enthält, mit einer Lösung von Horn in mit überschüssiger Sodalauge gewonnenem Harzleim vermischt wird. Um die bei Verwendung dieses Leimes auf dem Papier auftretenden geringen dunklen Färbungen zu vermeiden, wird (D. R. P. Nr. 169409) den Lösungen der Ausgangsstoffe feines Zinkpulver hinzugesetzt. Man erhält dann einen Papierleim in besserer Färbung. Nach dem D. R. P. Nr. 235965 kann zur Papierleimung geeigneten Emulsionen eine mit roher Sulfitlauge gemischte Hornlösung mit Salzsäure gefällt und der von der Lösung getrennte Niederschlag durch Borsäuresalze gelöst werden, dann vermischt man letztere Lösung mit einer alkalischen Harzlösung. Um aus den so gewonnenen Emulsionen festen Gerbleim zu erhalten, werden sie mit einem festen, stark Wasser aufnehmenden Salze versetzt Ein gutes Klebemittel soll sich nach Brit. Patent Nr. 22887 von 1906 schon dadurch herstellen lassen, daß man dieselbe mittels Kalk neutralisiert und dann konzentriert oder im Vakuum eindampft (ein Verfahren, das auf Neuheit Anspruch nicht erheben kann).

Wenn man die Zellstoffablauge mit größeren oder geringeren Mengen tierischen Leims, als Höchstmaß werden bis zu 20 Prozent angegeben, vermischt, erhält man angeblich ein gut verwendbares Klebemittel, das auch höheren Anforderungen genügt.

Gert. Hildebrandt-Hamburg ließ sich folgendes Verfahren durch D R P. Nr. 311557 zur Herstellung eines Klebstoffes schützen: Natriumzellulosexanthogenat, Sulfitzellstoffablauge, natürliche oder abgebaute Stärke, Hefearten oder ihre Mischungen werden bei An- oder



Abwesenheit von freiem Alkali mit den Alkaliverbindungen der ein- oder mehrwertigen Phenole kürzere oder längere Zeit auf 100—120° C erhitzt. Darauf wird die Masse zwecks Neutralisation etwa vorhandenen überschüssigen Alkalis mit einem geeigneten sauren Gas behandelt und gegebenenfalls mittels durchgeleiteter Luft vom anhaftenden Phenolgeruch befreit. Man kann die genannten kohlehydrathaltigen Stoffe der aufeinanderfolgenden Behandlung mit konzentrierten Alkalilösungen und mit ein- oder mehrwertigen Phenolen unterwerfen, auch noch die erhaltenen Erzeugnisse mit Wasserglas mischen. Beispielsweise wird der in üblicher Weise hergestellten konzentrierten Lösung von 10—20 Gewichtsteilen Phenolnatrium zugefügt und die Mischung unter Umrühren so lange auf 100—200° C erwärmt, bis eine völlig durchsichtige Masse entstanden ist. Hierauf leitet man durch die erhaltene Masse solange Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoffgas, bis das freie Alkali ganz oder zum größten Teil gebunden ist. Die erhaltene Flüssigkeit wird nun bei möglichst niederer Temperatur im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedickt. Die Klebkraft der Masse wird durch Zusatz kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, Kalzium-, Magnesium- oder Aluminiumhydrad oder durch Einführen (Einblasen) von Luft noch gesteigert.

W. B. Landmark in Christiania nahm ein norweg. Patent Nr. 21848, nach dem die Sulfitablauge mit einem Ueberschuß einer Säure eingeengt wird, die mit Kalk ein unlösliches Salz bildet, mit einem unlöslichem Salze neutralisiert, nach dem Absetzen des Niederschlages abgezogen und bis auf 30° Bé eingedampft; sie kann als Gerbmittel und zur Leimung von Papier benutzt werden.

In der Anstrichtechnik hat man die Zellstoffablauge gleich bei dem eingetretenen Mangel an trocknenden Oelen und an Harzen zu verwenden gesucht, wenngleich die wässerige Beschaffenheit des Materials und die leichte Löslichkeit der fest gewordenen Schichte von vornherein wenig Aussicht auf Geeignetheit bot. Für die Herstellnng wässeriger Anstrichfarben an Stelle von Leim (tierischem und pflanzlichem) kann die Lauge ja noch als ein, allerdings recht minderwertiges Ersatzmittel dienen, aber als ein das Leinöl ersetzendes Bindemittel ist sie zweifelsohne durchaus nicht geeignet. Dies scheint man auch recht bald erkannt zu haben und ein Leinölfirnisersatzmittel aus Zellstoffablauge hat Abnehmer nicht gefunden, wenngleich es wiederholt versucht worden ist, solches auf den Markt zu bringen. Gewissenlose Personen haben es aber fertig gebracht, die Lauge selbst als Leinölfirnis zu unterschieben — ein effektiver Betrug.

Eine Möbelpolitur wird hergestellt, indem man die Ablauge von 30° Bé mit der Hälfte Wasser verdünnt, auch kann mittels Teerfarbstoffen die Flüssigkeit gefärbt und mit beliebigen Riechstoffen (beispielsweise 1 Prozent Lavendiol) parfümiert werden. Das Produkt an sich kann natürlich Glanz nicht geben, vermag aber immerhin eine reinigende Wirkung auf polierte oder durch Lackierung glänzende Flächen auszuüben und soll insbesondere zur Reinigung solcher dienen.

E. W. Paul Krahl-Hamburg verwendet nach D. R. P. Nr. 317760 zur Erzeugung eines Glanzmittels für Leder, insbesondere Schuhzeug, Sulfitablauge, sich auf den Gehalt derselben an Zucker stützend, wodurch auf das Leder aufgetragene derartige Flüssigkeit Glanz erteilt, allerdings ist die aufgebrachte Schicht klebrig. Diese unangenehme Eigenschaft kann nur behoben werden durch Behandeln des Materials mit Aetylchlorid (Chloräther). Man erhält durch Versetzen der Flüssigkeit mit Aethylenchlorid eine völlig gleichförmige Flüssigkeit ohne klebrige Eigenschaft, welche, auf Leder oder dergleichen aufgestrichen, eine glänzende nicht klebende Schicht liefert. Es werden etwa 10 Teile der Lauge von 34—37° Bé auf etwa 80° C erwärmt und 5—10 Teile Aethylchlorid unter Umrühren zugesetzt. Die erhaltene Flüssigkeit dient nach dem Erkalten als Glanzmittel für Leder oder dergleichen, läßt sich auch durch Zusatz von Füllstoffen zur Paste verarbeiten.

Eine emulsionsartige Poliermasse ist zusammengesetzt aus einem Wachs, welches mit einer löslichen Seife und mit Sulfitablauge innig vermischt worden ist.

Coughlin in Stougthon (Nordamerika) will nach dem ihm patentierten Verfahren eine Masse herstellen, die als Lack zu verwenden wäre. Die Zusummensetzung ist Schellack und die festen Bestandteile der Sulfitablauge in alkalischer — ammoniakalischer — Lösung.

Man erhält eine plastische Masse, die sich vorzüglich zur Herstellung von Billardbällen, Bürsten- und Spiegelrücken, zu Messergriffen gebrauchen läßt, indem man Sulfitablauge mit Natriumchlorid und sodann mit Bariumchlorid behandelt, die Flüssigkeit nach Abscheidung des Schwefels und der Kalkverbindungen zu einer trockenen Masse eindampft, dieselbe pulvert und mit einer geringen Menge Kampfer, einem gepulverten Oxyd (Magnesia) und einem Metallchlorid (Magnesiumchlorid) vermengt.

Als Düngemittel hat man die Ablaugen schon seit längerer Zeit ins Auge gefaßt. Schon Th. Knösel macht in seinem Patent Nr. 128, 218 aufmerksam, daß der Wert der Thomasschlacke durch deren Beigabe erhöht und damit gleichzeitig eine rationelle Verwertung dieser letzteren in die Wege geleitet wird. Man dickt die Ablaugen bis zur Konsistenz eines Sirups ein oder entfernt das Wasser durch Ausgefrierenlassen, bis zu etwa 25° Bé und vermischt sie dann mit der gleichen Menge Thomasschlackenmehl, wodurch man eine trockene Masse erhält. Die Zitratlöslichkeit, die als Wertmesser gilt, derartigen Düngers, bzw. der darin enthaltenen Phosphorsäure, wird fast bis zum Maximum gesteigert, das ist von beispielsweise 73—98 Prozent.

Nach einer Angabe wird stark eingedampfte Ablauge mit etwa der gleichen Menge Kieselgur derart vermischt, daß sich ein streufähiges Pulver bildet. Es entsteht ein Gemisch von wasserlöslichen Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Aluminium-Silikaten, kolloider Kieselsäure, die in verunreinigten Kieselgursorten enthalten ist, unzersetzter Kieselgur sowie stickstoffhaltigen Stoffen, die teils in der natürlichen Kieselgur, teils in der Zellstoffablauge vorhanden sind. Auch kann man die Kieselgur unter Erhöhung der Temperatur mit der Zellstoffablauge vermischen, wodurch eine noch vollständigere Umsetzung der einzelnen Komponenten herbeigeführt wird. Das auf diese Weise hergestellte Düngemittel soll insbesondere wertvoll sein für den Anbau kieselsäurereicher Pflanzen, wie Mais, Zerealien, Gras und ähnlichen Vegetabilien. Für Moorböden, die zumeist arm an Kieselsäureverbindungen sind, soll sich das Düngemittel, das verschiedene spezifische Gewichte aufweist, so daß es im Moorboden nicht untersinkt, sehr bewährt haben. Kieselgur (Infusorienerde) von vorgenannter Beschaffenheit kommt in Böhmen, Algier und Virginien vor.

In der Zellstoffablauge ist es besonders der Phosphor, bzw. die Phosphorsäure, die aus Hefegärung herrührt; sie verpilzt leicht, muß daher eingedickt oder mit 0,5—1 Prozent Salz- oder Schwefelsäure versetzt werden; ihr Zuckergehalt beträgt noch etwa 1 Prozent. Bokorny will die entzuckerte Ablauge für Düngezwecke nutzbar machen, da Kulturpflanzen ebenso wie andere mit organischer Nahrung als Kohlenstoffquelle ernährt werden können. Versuche mit Gerste ergaben gesteigerten Ertrag, der noch günstiger mit nicht entzuckerter Ablauge ausfiel. Für den Versuch kann die Lauge nach dem Krauseschen Verfahren in ein trockenenes Pulver ver-



wandelt werden. Dieser Kohlenstoffdünger soll erstens die Kohlensäure in der Bodenluft vermehren (Zersetzung durch Pilze), zweitens sollen die organischen Bestandteile, wie Zucker und organische Säuren, unmittelbar in die Pflanze eindringen und sie ernähren; als Stickstoffquelle wird am besten Harn verwendet. Ein solcher Kohlenstoffdünger war bisher nicht bekannt und ist neu.

Ganz neu ist die Verwertung der Zellstoffablauge zu Entfärbungskohle; nach dem Schweiz. Patent Nr. 75240 von A. Knöpflmacher in Wien wird ein derartiges hochaktives Produkt in der Weise hergestellt, daß man die Ablauge mit Alkalikarbonaten versetzt, die erhaltene Masse unter Luftabschluß und unter Absaugung der sich bildenden Destillationsgase bei heller Rotglut verkohlt, den Verkohlungsrückstand mit Wasser auslaugt, die erhaltene Entfärbungskohle hierauf trocknet, während die abfließende Alkalikarbonatlauge nach erfolgter Karbonisierung, Filtration und Konzentrierung dem nächstfolgenden Fabrikationsgang zugeführt wird. Zweckmäßig wird die in der Sulfitlauge befindliche freie und halbgebundene schweflige Säure, um die Eisenausfütterung des Glühraumes vor dem Angegriffenwerden zu schützen, durch Erdalkalihydrat oder -karbonat neutralisiert. Beispielsweise werden 4000 kg Sulfitablauge mit 400 kg Pottasche, 38 kg Kalziumoxyd sowie 60 kg gemahlenem ungebranntem Kalk vermischt und eingedampft. In einer in heller Rotglut befindlichen Muffel, die geschlossen ist und eine Eisenschale in sich schließt, wird die Trockenmasse unter Absaugung der Destillationsprodukte bis zur völligen Entgasung geglüht. Dann wird das trockene Material von kohliger Beschaffenheit in einem Shankschen Apparat (Auslaugeapparat) erschöpfend ausgelaugt, auf einer Zentrifuge oder Filterpresse ausgewaschen und nach Extraktion mit Säure getrocknet und gemahlen. Die aus dem Auslaugeapparat abfließende Pottaschelösung von 25° Bé wird mit 30 kg Kaliumbikarbonat karbonisiert, geklärt und auf 50° Be eingedampft. Die Ausbeute an aktiver Entfärbungskohle beträgt 100 kg. Der Absorptionstiter der so gewonnenen Kohle ist der höchste bei amorpher Kohle bisher erhaltene, und die Ausbeute (24—28 Prozent auf die eingedampfte Ablauge) kommt der an Holzkohle bei der Ofenverkohlung von lufttrockenem Holze gleich.

Auch die Reinigung gebrauchter Korke soll sich mit Zellstoffablauge bewerkstelligen lassen. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser werden die Korke in einem passenden Gefäß (Steingut) mit einer Mischung von 4 kg technischer Sulfitablauge von 38° Bé mit 22 kg Wasser verdünnt, übergossen und allmählich 1,2 kg rohe Salzsäure zugesetzt, gemischt, das eingebrachte Material, um von der Flüssigkeit gedeckt zu bleiben, beschwert. Nach 24 stündigem Stehen werden die Korke im Freien auf einem Seihtuch mit 10 l Wasser gewaschen, mit sauberen Händen in kleinen Partien mit lauwarmem Wasser gespült, nach dem Abtropfen zwei Stunden in fließendem Wasser im 40 l-Topf gespült, wobei der Wasserzufluß unter den beschwerten Korken erfolgen muß. Es werden dann mehrere Stichproben gemacht, ob die feuchten Korke, in blaues Lackmuspapier gewickelt, dieses noch, bzw. mehr röten. Allenfalls ist nochmals mit reinem Wasser zu waschen. Man läßt zwei Tage abtropfen und trocknet in der Sonne oder im Trockenschrank nach. Die Korke werden sortiert und dienen dann zum Verschließen von Flaschen und Gläsern, ganz ebenso wie ungebrauchte.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

André Dubosc, Theorie der Vulkanisationsbeschleunigung. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1920, S. 10511—10514.) Die bei der Vulkanisation durch Anwendung organischer Beschleuniger wie des Piperidins, des Paranitrosodimethylanilins, des Hexamethylentetramins, des Thiokarbanilids erhaltenen Resultate sind unleugbar und ihre Entdeckung durch Spence bildet in der Geschichte des Kautschuks eine ebenso wichtige Tatsache, wie die der Vulkanisation von Goodyear und Hanckok. Im folgenden sei versucht, diese Wirkung der Beschleuniger zu erklären. Unterwirft man ein Gemisch enthaltend Kohlenwasserstoff, Stickstoff und Schwefel der Einwirkung von Wärme, so bildet sich neben vielen anderen Körpern Schwefelzyanwasserstoff. Dieser bildet sich auch bei der Destillation von Oel und auch das Leuchtgas enthält immer solchen. Mischt man mit dem Schwefel einen der bekannten Beschleuniger wie Hexamethylentetramin und erhitzt man das Gemisch in einem geschlossenen Rohr wenige Augenblicke auf 135—145°, so bildet sich ebenfalls Schwefelzyanwasserstoff. Alle von Aminen stammenden organischen Beschleuniger (Piperidin, Anilin, Hexamethylentetramin, p-Phenylendiamin, Toluidin, Harnstoff) geben diese Reaktion. Bei der Vulkanisiertemperatur dissoziiert der HCNS in sechswertigen Schwefel und Zyanwasserstoff. Letzterer vereinigt sich mit dem vorhandenen Schwefel wieder zu HCNS, der beim Zerfall wieder sechswertigen Schwefel liefert. Das ist eine Katalyse, bei der der Zyanwasserstoff als Katalysator wirkt und zwei — in sechswertigen Schwefel überführt Diese Veränderung der Valenzen eines einfachen Körpers kann nicht überraschen und ist häufig. Die Eigenschaft der chemischen Kräfte ist es, nicht nur mit der Natur der reagierenden Körper sich zu verändern, aber wohl mit ihren relativen Konzentrationen und gewissen äußeren Umständen, wie Temperatur und Druck. Daraus folgt, daß die Verbindungskapazität eine gewisse Veränderlichkeit zeigt. Z. B. ist das Jod in der Jodwasserstoffsäure einwertig, im Jodchlorid dreiwertig; der im Stickoxyd zweiwertige Stickstoff ist im Stickstoffdioxyd vierwertig und in der Salpetersäure sowie im Ammoniumchlorid fünfwertig. Nach einer neuen Theorie des Ciamician und des Padova erklären sich diese Erscheinungen durch die Tatsache, daß das Wesen des chemischen Phänomens eine Modifikation der inneren Struktur des Atoms ist, eine Modifikation, die mit Energieverlust oder -gewinn verbunden sein kann. Der bei der Dissoziation des Schwefelzyanwasserstoffes freiwerdende sechswertige Schwefel vermag drei freie Doppelbindungen im Kautschuk, mit dem er sich in Berührung befindet, zu sättigen. Die freien Bindungen können von zwei oder drei verschiedenen Kautschukmolekülen herrühren. Mit dem gewöhnlichen zweiwertigen Schwefel würde nur ein einziges Kautschukmolekül in Reaktion treten und nur eine seiner Doppelbindungen gesättigt sein. Daraus muß man folgern: wenn man die Vulkanisation als Saturation einer bestimmten Anzahl von Doppelbindungen in den ihr unterworfenen Kautschukmolekülen in der gleichen Zeit betrachtet und sind drei Doppelbindungen an Stelle einer einzigen gesättigt, so muß seine Wirksamkeit dreifach sein. Daraus folgt, daß die erforderliche Zeit, um zu einem von vornherein bestimmten Vulkanisationskoeffizienten zu gelangen, im Verhältnis 3 : 1 abnehmen muß. Dies läßt sich feststellen bei Verwendung von Piperidin und Thiokarbanilid als Vulkanisationsbeschleuniger. Bei Beschleunigern mit mehreren aktiven Aminfunktionen wird die Vulkanisationsdauer noch mehr herabgesetzt, so bei Verwendung des Hexamethylentetramins oder des Furfuramids. Befindet sich die aktive Aminfunktion in einer Seitenkette, so ist die Wirkung geringer. Das Maximum der Wirkung zeigt diese Funktion im Falle eines zyklischen Beschleunigers in der p-Stellung des Kernes. Die Wirkung ist eine mehrstufige Katalysenwirkung. Zuerst zersetzt sich der Beschleuniger unter Bildung von Zyanwasserstoff, dann bildet der Schwefel des Gemisches oder der Schwefelwasserstoff Schwefelzyanwasserstoff. Hierauf zerfällt dieser in sechswertigen Schwefel und Zyanwasserstoff. Analog ist die Theorie von Kratz und Bedford, wonach sich immer zunächst Thiosulfokarbaminsäure und dann Schwefelzyanwasserstoff neben Schwefelwasserstoff bildet:

$$CS{<}^{NH_2}_{SH} = CSNH + H_2S.$$

Der Katalysator scheint der Zyanwasserstoff zu sein. Der in Gegenwart von Beschleunigern vulkanisierte Kautschuk ist stärker polymerisiert als der in Abwesenheit von solchen vulkanisierte. Tatsächlich dürfte der eigentliche Beschleuniger der Zyanwasserstoff sein, der sich in Gegenwart zweiwertigen Schwefels in Schwefelzyanwasserstoff umwandelt, der bei der Vulkanisationstemperatur unbeständig ist und sechswertigen Schwefel liefert. Im Kreislauf der Reaktion regeneriert sich der Zyanwasserstoff und dieser setzt den Prozeß fort. K.

F. Sproxton, Die Zelluloid-Industrie. („The India Rubber Journal" durch „Butonia".) Die Verwendung des Zelluloids in Technik und Kunstgewerbe hat sich seit der kurzen Zeit seiner Entdeckung im Jahre 1855 ständig vermehrt und vergrößert, so daß Zelluloid in manchen Industrien Anwendung findet, ohne daß die Allgemeinheit davon Kenntnis hat. Ursprünglich sollte Zelluloid als Ersatz für gewisse teuere Naturprodukte, vor allem Elfenbein und Schildkrot, dienen. Doch, wie dies in vielen Fällen sich ereignet, eroberte sich dieser Ersatz infolge billiger Fabrikation und vielfacher Verbesserungen, ein weiteres Verwendungsgebiet, als dies bei seiner Erstherstellung erwartet wurde.

Zur Herstellung wird Nitrozellulose mit einem Gemisch aus

Kampfer und Alkohol gelatiniert und der steifen Gallerte Farbstoffe einverleibt, wenn farbiges Zelluloid hergestellt werden soll. Nun bearbeitet man die Masse unter heißen Walzen, preßt zu Blöcken oder führt das Rohzelluloid mittels Sondermaschinen in Rohr- und Stabform über. Die Blöcke zerschneidet man maschinell in Tafeln, welche in Wärmöfen vom Flüchtigen befreit und zwischen erhitzten Metallplatten geglättet werden. Bei der Verarbeitung des Rohzelluloids Abfallendes wird sortiert, in geeigneten Lösungsmitteln erweicht und mit frischem Rohzelluloid verarbeitet.

Die Nachfrage nach Zelluloid wechselt in normalen Zeiten je nach dem Preis mehr als bei vielen anderen Rohstoffen. Wäre Zelluloid teuer, so könnte es nur für wenige Naturstoffe als Ersatz Verwendung finden, so vor allem für Elfenbein und Schildkrot, welche zur Fabrikation von Luxusartikeln dienen. Billiges Zelluloid hingegen eignet sich als Material für eine große Anzahl Artikel, welche aus Glas, Porzellan, Hartkautschuk, Holz, Metall usw. hergestellt werden, und deshalb ist der Bedarf an Zelluloid umfangreich. Man stellt aus Zelluloid her unter anderem Kämme, Bürsten, Spiegelrahmen, Messergriffe, Telephonmundstücke, Oesen, Akkumulatorkästen usw. Kinofilme verbrauchen große Mengen Zelluloid, welches aus hochnitrierter Zellulose unter Zusatz von geringer Kampfermenge hergestellt wird. Auf die Entflammbarkeit des Zelluloids muß Rücksicht genommen werden.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 333441, Kl. 8h, vom 22. November 1919. Berliner Buchbinderei Wübben & Co., G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung gemusterter Wandbekleidungen aus Lederersatzstoff. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wandbekleidungen nach Art der mittelalterlichen Lederpaneele unter Verwendung von Rohstoffen, die im wesentlichen aus Papiermasse oder ähnlichen billigen Ersatzstoffen bestehen. Nach dem neuen Verfahren wird die Wandbekleidung nicht in Form zusammenhängender mehr oder weniger ausgedehnter Fläche nach Art der tapetenartigen Bekleidung oder auch der Linkrustapanele auf die betreffende Fläche aufgebracht, sondern in verhältnismäßig kleinen Feldern, deren Form dem Muster der Ornamentprägung angepaßt ist und deren Größe sich in gewissem Maße ebenfalls nach der Musterung richtet. Das ganze Paneel wird also gewissermaßen nach Art eines Mosaiks zusammengesetzt, wie es ja auch bei der Bekleidung von Wänden mittels Kacheln oder Fliesen üblich ist, für Wandbekleidungen der vorliegenden Art aber etwas durchaus Neues darstellt. Die Unterlage besteht aus weichem Papier, die Auflage aus festem Papier. Schr.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 301275 vom 19. Januar 1917. Zusatz zum Patent Nr. 298541. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung von Tetrahydronaphthalin. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr 298541 und des Zusatzpatentes Nr. 298553 erhält man Tetrahydronaphthalin, wenn man Dämpfe von Naphthalin ohne Anwendung von Ueberdruck mittels Wasserstoff unter Verwendung eines aus Nickeloxyd und Kupferoxyd oder aus Manganoxyd, Nickeloxyd und Kupferoxyd reduziert. An Stelle dieser Katalysatoren kann man mit Vorteil auch solche verwenden, in denen das Nickel-, Kupfer- oder Manganoxyd ganz oder teilweise durch ein Oxyd der seltenen Erden, insbesondere Thorium- oder Zeriumoxyd, ersetzt ist. Fr.

D. R. P. Nr. 310023 vom 20. Oktober 1916. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. Bei der elektrolytischen Behandlung organischer Stoffe ist man zumeist gezwungen, den Anodenraum vom Kathodenraum durch ein Diaphragma zu trennen. Das Arbeiten mit Diaphragmen hat aber erhebliche Nachteile. Es wurde nun gefunden, daß man unter Weglassung des Diaphragmas die notwendige Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum erzielen kann, wenn man der die Anode umgebenden Flüssigkeit ein anderes spezifisches Gewicht gibt als der Kathodenflüssigkeit. Man muß nur dafür sorgen, daß die am Gegenpol frei werdenden Gase nicht zu dem von der organischen Substanz umgebenden Pol gelangen können und sich dadurch Anoden- und Kathodenflüssigkeit miteinander mischen. Die trennende Wirkung durch die spezifischen Gewichte wird dadurch unterstützt, daß man einen aus der Richtung des Gegenpols kommenden Flüssigkeitsstrom gegen die arbeitende Elektrode streichen läßt; hierdurch wird die zu befürchtende Diffusion der organischen Substanz zum Gegenpol gänzlich vermieden. Zur Herstellung von Piperidin verwendet man als Anodensäure eine Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,5, als Kathodenflüssigkeit eine Mischung von einem Teil Pyridin in 10 Teilen 20prozentiger Schwefelsäure, die Mischung hat das spezifische Gewicht 1,128. Ebenso kann man Azeton nach diesem Verfahren zu Pinakon reduzieren. Das Verfahren eignet sich auch zur elektrolytischen Oxydation organischer Körper. Fr.

D. R. P. Nr. 329591 vom 20. Dezember 1913. Valentiner & Schwarz G. m. b. H. in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure aus Kohlehydraten durch Oxydation mit Salpetersäure. Man behandelt die Kohlehydrate in Gegenwart eines Katalysators, wie Vanadin-, Molybdän- oder Mangansalze, mit einem wasserhaltigen Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Man erhält in sehr guter Ausbeute eine reine Oxalsäure. Fr.

D. R. P. Nr. 329833 vom 29. März 1916. Tetralin G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines bei niedriger Temperatur flüssigen Benzolgemisches. Man setzt toluolfreiem Benzol Dekahydronaphthalin oder im wesentlichen aus Dekahydronaphthalin bestehende Hydronaphthalingemische zu. Hierdurch wird der Erstarrungspunkt des Benzols erheblich herabgesetzt, gleichzeitig wird der Energiegehalt des Benzols vermehrt. Fr.

D. R. P. Nr. 330812 vom 21. März 1914. Dr. Carl Neuberg in Berlin-Dahlem, Auguste Welde geb. Spitzer in Heidelberg, Dr. Karl Welde in Konstanz, Dr. Robert Welde in Höchst a. M. und Elisabeth Heisler geb. Welde in Mannheim. Verfahren zur Gewinnung organischer Verbindungen aus wasserstoffärmeren Verbindungen. Man setzt zu Aufschwemmungen von Kulturhefe bezw. Hefepräparaten der Kulturhefe körperfremde organische Stoffe zu und isoliert die Reaktionsprodukte nach beendeter Reduktion. Man erhält aus Benzaldehyd Benzylalkohol, aus Nitrobenzol Anilin, aus Aldol Butylenglykol. Fr.

D. R. P. Nr. 331696 vom 17. Juli 1914. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Chloriden aromatischer Karbonsäuren. Man behandelt ein Molekül des entsprechenden Trichlorids mit einem Molekül Wasser in der Wärme, zweckmäßig bei Gegenwart von Katalysatoren. Beispielsweise erhält man reines Benzoylchlorid in guter Ausbeute, wenn man Benzotrichlorid mit sublimiertem Eisenchlorid in einem verbleiten Rührkessel auf Wasserbadtemperatur erhitzt und dann allmählich die berechnete Menge Wasser unter Rühren zufließen läßt, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Fr.

D. R. P. Nr. 331793 vom 17. April 1915. Dr. Helmut Scheibler in Berlin-Lichterfelde. Verfahren zur Herstellung von Schwefelpräparaten der Thiophenreihe. Man behandelt die rohen Teeröle mit Alkalihydroxyden unter Zusatz von Erdalkalihydrooxyden (z. B. Natronkalk). Die so vorgereinigten Teeröle werden dann entweder mit Natrium oder mit Natriumamid oder mit Natrium unter Durchleiten von Ammoniak bei Temperaturen unterhalb von 120° behandelt. Fr.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 335995 vom 26. Februar 1920. Dr. Henry Vail Dunham in New York. Verfahren zur Herstellung eines löslichen, trockenen Verdickungsmittels, insbesondere für Kalk- und Temperafarben. Karayagummi ist ein bekanntes Material, doch wurde dasselbe bisher in größerem Umfange nicht verwendet, und zwar hauptsächlich mit Rücksicht auf seine Unlöslichkeit in Wasser. Bei dem Einlegen in Wasser in größeren oder kleineren Stücken quillt das Material beträchtlich auf, ohne sich zu lösen. Das Gummi hat eine Reihe von Eigenschaften, ähnlich denjenigen des Tragant und kann daher in gewisser Beziehung als Ersatz hierfür Verwendung finden. Es kann jedoch als Ersatz für Tragantgummi nicht verwendet werden, wenn das letztere als Klebmittel verwendet werden soll. Das Gummi wird gewonnen von Sterculia urens Roxb., S. vilosa Roxb., S. tragacantha Lind., Cochlospermum gossypium D. C. und von anderen Abarten von Sterculia und Cochlospermum. Das Gummi kommt hauptsächlich aus Indien und ist bedeutend billiger als Tragant. Es wurde gefunden, daß dieses Gummi in Wasser gelöst werden kann, falls dem Wasser eine geringe Menge Alkali beigemischt wird. Die Menge Alkali, welche zur Erzielung einer vollständigen Lösung erforderlich ist, wird je nach der Verschiedenheit der vorliegenden Gummimuster verschieden sein, je nach dem Säuregehalt des Gummis. Als besonders zweckmäßige Ausführungsform des Verfahrens sei folgendes Beispiel angeführt: Das Karayagummi wird zerkleinert und in eine große Menge Wasser gelegt, beispielsweise 100 Teile Gummi werden zerkleinert und in 5000 bis 20000 Teile Wasser gebracht. Die Mischung wird zweckmäßig mehrere Stunden stehengelassen, wodurch das Gummi beträchtlich aufquillt, ohne sich zu lösen. Sodann werden 3 Teile Natriumbikarbonat erforderlichenfalls in wässeriger Lösung eingetragen, die Mischung hierauf kurze Zeit umgerührt, wodurch eine vollständige Lösung des Gummis erfolgt. Zur Unterstützung der Lösung kann die Flüssigkeit erhitzt werden. Wenn beispielsweise etwa 20000 Teile Wasser mit 100 Teilen des Gummis vermischt werden, ergibt sich eine sehr viskose Lösung. Die angegebene Menge Alkali stellt auf Grund von Untersuchungen zahlreicher Gummimuster einen kleinen Ueberschuß über diejenige Menge dar, die zur vollständigen Lösung erforderlich ist, so daß die sich ergebende Flüssigkeit auf Lakmuspapier eine alkalische Reaktion aufweist. Erforderlichenfalls kann eine zusätzliche Menge von Gummi eingetragen werden, um eine neutrale Lösung anstatt einer alkalischen Lösung zu erzielen. Die schwach alkalische Lösung kann auch durch Beigabe von Mineralsäure neutralisiert werden. In gewissen Fällen kann die Lösung auch sauer gemacht werden, ohne daß sich hierbei eine Fällung ergibt. Die oben angegebene Flüssigkeit ist eine einfache Lösung von Karayagummi in Alkali. Gegebenenfalls ist es vorteilhaft, andere Materialien gleichzeitig zu verwenden, beispielsweise Kasein und Karayagummi können in trockenem Zustande gemischt werden, worauf die Behandlung mit Alkali behufs Lösung beider Stoffe erfolgt. 1 Teil Kasein zu 3 bis 4 Teilen Karayagummi sind für verschiedene Ver-



wendungszwecke geeignet, während für andere Zwecke 1 Teil Karayagummi zu 3 bis 4 Teilen Kasein zweckmäßig benutzt wird. Ein anderer geeigneter Weg zur Herstellung einer Mischung von Kasein und Karayagummi besteht darin, das Gummi in eine alkalische Lösung zu bringen und hierauf zu dieser Lösung Milch, beispielsweise abgerahmte Milch, beizumischen, woraus weiter eine Zugabe von Säure erfolgt, um in der üblichen Art das Kasein aus der Milch zu fällen. Das ausgefällte Kasein reißt einen Großteil des Karayagummis mit, wobei sich eine Fällung ergibt, die Kasein und Karayagummi in inniger Mischung enthält. Diese Fällung kann gewaschen und getrocknet werden, oder aber es erfolgt nach dem Waschen eine neuerliche Lösung in Alkali. Die vorstehend beschriebenen Mischungen können auf einer gebräuchlichen Milchtrockenvorrichtung getrocknet werden, z. B. auf dem bekannten Just-Milchtrockner (vergl. amerik. Patentschrift Nr. 868446). Die getrockneten Produkte enthalten das Karayagummi in einer leicht löslichen Form und können diese Produkte durch lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden, so daß jederzeit eine neuerliche Auflösung erfolgen kann. Die Produkte, welche gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden, sind als Verdickungsmittel in verschiedenen Industrien verwendbar. Ein besonderer Verwendungszweck, zu welchem das Produkt herangezogen werden kann, ist die Verwendung als Verdickungsmittel für Kalk- oder Temperafarben. Es ist bekannt, daß bei der Verwendung von Kalkfarben auf Mauern u. dgl. die Unterlage feucht erhalten werden muß, um ein streifiges Aussehen zu vermeiden. Wenn aufgelöstes Karayagummi zugemischt wird, trocknet die Flüssigkeit viel langsamer, wobei Zeit gewonnen wird zur Herstellung von Stoßfugen. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 332305 vom 28. März 1918, Zusatz zum D. R. P. Nr. 330741. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Verhinderung der Oxydation synthetischer, kautschukartiger Produkte. Man behandelt diese Produkte mit aromatischer Nitroverbindung, beispielsweise Nitronaphthalin, Nitrobenzol, Dinitrotoluol. Fr.

D. R. P. Nr. 332347 vom 16. Januar 1919. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität von Vulkanisaten aus künstlichem Kautschuk oder Naturkautschuk. Man setzt den Kautschuksorten vor der Vulkanisation Aryl- oder Aralkyläther, wie Dibenzyläther, Dixylyläther zu. Fr

D. R. P. Nr. 333496 vom 22. August 1918, Zusatz zum Patent Nr. 329676. Badische Anilin- und Soda-Fabrik. Verfahren zur Herstellung von kautschukartigen Produkten. Man nimmt die Polymerisation von Butadienkohlenwasserstoffen in Gegenwart solcher Verbindungen vor, die die Oxydation synthetisch hergestellter, kautschukartiger Produkte verhindern; solche Verbindungen sind die aromatischen Hydroxyl- oder Nitroverbindungen, Piperidin und seine Derivate. Der Polymerisationsverlauf wird durch den Zusatz dieser Verbindungen nicht gestört. Die erhaltenen kautschukartigen Stoffe sind homogen mit dem Schutzkörper durchsetzt, so daß bei der Verarbeitung die Oxydation auf das geringste Maß herabgedrückt wird. Fr.

D. R. P. Nr. 334983 vom 13. Juni 1919. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser in Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen. Man vermischt Zelluloseester, wie Nitrozellulose, Azetylzellulose mit Naphthensäureestern, wie Naphthensäureglyzerinester, Naphthensäureglykolester, Naphthensäurephenolester. Die Ester erhält man durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Naphthensäure und Alkohol, oder durch Einwirkung von Naphthensäurechlorid auf den Alkohol in Gegenwart von Pyridin. Die nach dem Verfahren erhältlichen plastischen Massen sind um so biegsamer und geschmeidiger je größer der Gehalt an Naphthensäureestern ist. Fr.

Oesterr. Patent Nr. 80908 vom 22. April 1918. Bernhardus Johannes Franciscus Varenhorst im Haag und Jean Gerard Fol in Soengei Harang Deli (Niederländisch-Indien). Verfahren zum Regenerieren von vulkanisiertem Kautschuk. Vulkanisierter Kautschuk, wie Weichkautschuk, Ebonit, wird, ohne ihn zu schmelzen, im Vakuum oder in Gegenwart von inerten Gasen auf etwa 160 bis 220° erhitzt und durch schnelles Abkühlen, wie Behandlung mit kaltem Wasser, Sodalösung, Laugen oder Abschrecken durch kalte Steine, der bei hohen Temperaturen schädlichen Einwirkung der Luft entzogen. Fr.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Kündigung der letzten Handelsverträge durch Deutschland. Zollerhöhungen in Deutschland? Der deutsch-schweizerische Handelsvertrag vom 10. Dezember 1891 ist von Deutschland zum 6. Juni 1921 gekündigt worden. Aus dem Umstande, daß die Kündigung von deutscher Seite erfolgt ist, kann nur der Schluß gezogen werden, daß die deutsche Regierung es als eine Notwendigkeit erachtet, möglichst bald freie Hand zur Neugestaltung des deutschen Zolltarifes zu erhalten. Die Reichsleitung muß auf dem Standpunkte stehen, daß die Vorteile, die aus der Kündigung der Handelsverträge erwachsen, größer sind als die Nachteile, die eine solche Kündigung ohne Zweifel ebenfalls im Gefolge hat. Wir sagen Kündigung der Handelsverträge, weil es als ganz selbstverständlich gelten muß, daß der aus dem alten deutsch-österreichischen Handelsvertrage in dem neuen Wirschaftsabkommen mit Oesterreich übernommene Vertragstarif zum deutschen und österreichischen Zolltarif ebenfalls gekündigt werden wird. Wenn diese Kündigung zum 6. Juni d. Js. nicht erfolgte, so würde für die Kündigung des deutsch-schweizerischen Handelsvertrages keine Erklärung zu finden sein, da Deutschland dann eine Umgestaltung der deutschen Zollsätze doch nicht zur Durchführung bringen könnte.

Der heute in Kraft befindliche deutsche Zolltarif datiert vom 25. Dezember 1902. Es bedarf keiner weiteren Begründung, daß sich die Voraussetzungen, die für die Höhe der einzelnen Tarifpositionen damals ausschlaggebend waren, heute von Grund auf verschoben haben. Wenn auch in Deutschland zum größten Teil spezifische Zölle erhoben werden, so hat doch der damalige Warenwert bei der Festsetzung der Ansätze des Zolltarifes selbstverständlich eine große Rolle mitgespielt. Da nun im Laufe der Jahre, ganz besonders aber in der letzten Zeit, die Handelswerte eine gewaltige Steigerung erfahren haben, so liegt es klar auf der Hand, daß die einzelnen Industriezweige heute nicht in dem Ausmaße vor der Konkurrenz des Auslandes geschützt werden, wie dies bei der Aufstellung des Zolltarifes beabsichtigt war. Daß die heute in Deutschland zur Erhebung gelangenden Zölle im allgemeinen die Wirkungen, die von ihnen in wirtschaftlicher und finanzieller Hinsicht verlangt werden müssen, nicht herbeizuführen in der Lage sind, darüber dürften keine großen Zweifel aufkommen können. Eine andere Frage ist aber die, ob unter den gegenwärtigen Verhältnissen die Notwendigkeit, die deutschen Zölle zu erhöhen, so dringend war, daß die durch die Kündigung der Handelsverträge für den deutschen Export notwendigerweise eintretenden Nachteile in den Hintergrund treten mußten. Wir glauben diese Frage verneinen zu müssen. In Anbetracht der wirtschaftlichen und handelspolitischen Lage, in der Deutschland sich heute befindet, sind wir der Ansicht, daß vor allem dafür Sorge getragen werden müßte, daß dem deutschen Export jedes auch noch so kleine Hindernis aus dem Wege geräumt wird. Die Kündigung der noch bestehenden Handelsverträge ruft aber eine gegenteilige Wirkung hervor. Wir müssen über kurz oder lang nunmehr bestimmt mit bedeutenden Zollerhöhungen im Auslande rechnen. Wir sehen aus bestimmten Gründen davon ab, diese Gesichtspunkte hier weiter auszuführen. Die Vorteile, die wir durch die Wiedererlangung unserer Zollautonomie erreichen, sind bei weitem nicht so groß wie die Nachteile, die dabei für unseren Export eintreten. Die Aufrechterhaltung der noch bestehenden Zollabreden hatte ohne Zweifel für die deutsche Industrie viele Vorteile im Gefolge.

Die Wirkung der Kündigung der Handelsverträge ist eine doppelte. Es wird durch dieselbe auf der einen Seite die Zollbehandlung deutscher Waren im Auslande, auf der anderen Seite die Zollbehandlung ausländischer Waren in Deutschland beeinflußt. Auch für Kunststoffe sind durch die Handelsverträge zahlreiche Tarifpositionen des schweizerischen wie auch des österreichischen Zolltarifes zum Teil nicht unbedeutend ermäßigt worden. An Stelle dieser vertraglich vereinbarten Zollsätze treten nach dem 6. Juni d. Js. die höheren autonomen Zollsätze, sofern dann nicht Zollerhöhungen über diese Sätze hinaus in Kraft treten. Die Erhöhung eines ausländischen Zollsatzes hat unter den heutigen Wirtschaftsverhältnissen bei dem hohen Kursstande der ausländischen Währung und bei den hohen Valutazuschlägen eine viel weiter gehende Bedeutung als dies zu früheren Zeiten der Fall gewesen ist.

Was den deutschen Zolltarif anbetrifft, so scheint uns mit Rücksicht auf die Ungeklärtheit der wirtschaftlichen Lage im Inlande und im Auslande und im Hinblick darauf, daß sich heute in keiner Weise übersehen läßt, wie sich die Wettbewerbsverhältnisse gestalten werden, der Zeitpunkt für eine allgemeine Revision noch nicht gekommen zu sein. Eine vollständige Revision des deutschen Zolltarifes kann auch wohl nicht beabsichtigt sein. Eine solche wäre auch in der gegenwärtigen Situation undurchführbar. Bei der Wichtigkeit der Aufgabe sowie angesichts der Menge der zu lösenden verschiedenartigen Fragen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß es bis zur Inkraftsetzung eines neuen Zolltarifes einer längeren Zeit bedarf. Man wird sich infolgedessen darauf beschränken müssen, eine Reihe von Tarifpositionen des vorliegenden Zolltarifes zu erhöhen, ohne also ein neues Zolltarifschema aufzustellen. Eine sichere Grundlage, auf der die neuen Zollsätze aufgebaut werden könnten, ist heute noch nicht vorhanden, da die Wirtschaftslage noch lange nicht stabilisiert ist und die Preisbildung infolgedessen noch nicht zur Ruhe gekommen ist. Es muß wohl angenommen werden, daß bei den voraussichtlich in Aussicht genommenen Erhöhungen des deutschen Zolltarifes in erster Linie — wenn nicht ausschließlich — finanzielle Gesichtspunkte ausschlaggebend sein werden. Wirtschaftliche Momente dürften hierbei wohl mehr in den Hintergrund treten. Was die Auswahl der Erzeugnisse anbetrifft, für die Zollerhöhungen eintreten könnten, so darf wohl angenommen werden, daß in erster Linie Luxusartikel im weitesten Sinne des Wortes in Frage kommen werden. Auch für mehrere Kunststoffe, wie z. B. für künstliche Seide, für verschiedene Zelluloidwaren, für photographische Papiere und Trockenplatten usw. dürften Zollerhöhungen bevorstehen. —l.

Die British Cellulose and manufacturing Co., Ltd. zu Spondon bei Derby stellt hauptsächlich Zelluloseazetat und ein unverbrennliches neues Produkt Celastoid her, das an Stelle von Zelluloid Verwendung finden soll.



Zelluloid. In der Schweiz erfolgte die Gründung einer Zelluloidfabrik in Worblaufen, die anstelle der bisherigen Sprengstoffabrik trat. Nicht nur rohes Zelluloid, sondern fertige Zelluloidwaren werden hergestellt. Außerdem ist eine Anlage zur Herstellung von synthetischem Kampfer in Worblaufen errichtet.

(Chem. Zeitung.)

Patentliften.

Deutschland.

Anmeldungen:

81, 2. R. 47806. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von Wachstuch-, Lackledererersatz und Kunstleder. 12. VI. 19.

12a, 2. W. 51143. Paul Wolde, Berlin. Vorrichtung zum Trocknen oder Eindicken von Lösungen oder ähnlichen Flüssigkeiten durch Zerstäuben in einem Trockenraum unter Verwendung heißer Preßluft. 24. VII. 18.

22h, 3. Sch. 59509. Dr. Walther Schrauth, Roßlau, Anh. Verfahren zur Herstellung von Lacken. 2. X. 20.

23b, 2. L. 47754. Dr Ludwig Landsberg, Nürnberg. Verfahren zur Herstellung eines Vaseline-Ersatzes mit den Eigenschaften der Erdöl-Vaseline. 14. X. 18.

23c, 1. L. 47317. Dr. Ludwig Landsberg, Nürnberg. Verfahren zur Gewinnung von Schmieröl und Paraffin aus Generatorteer. 14. X. 18.

8a, 23. O. 11070. Josef Olig, Montabaur. Vorrichtung zum elastischen Spannen der beweglichen Spannwalze von Strähngarnmercerisiermaschinen. 10. VII. 19.

8a, 28. K. 72219. Paul Knorr, Zerbst, Anh. Vorrichtung zum Aufwickeln imprägnierter Dachpappe. 1. III. 20.

12q, 20. B. 89317. Bakelite Gesellschaft m. b. H., Berlin. Verfahren zur Darstellung von benzol- und öllöslichen, harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden. 3. V. 19.

12q, 20. B. 93087. Bakelite-Gesellschaft m. b. H., Berlin und Dr. Richard Hessen, Erkner b. Berlin. Verfahren zur Herstellung von löslichen, schmelzbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. 1. III. 20.

22g, 5. F. 46182. Dr. Wilhelm Fahrion, Stuttgart-Feuerbach. Verfahren zur Herstellung eines Lederschmiermittels. 30. I. 20.

39a, 10. N. 18587. Otto Nauck, Hagen i. W. Verfahren zur Herstellung gelochter Platten aus Hartgummi, Bakelit o. dgl. 20. II. 20.

Perfonalnotizen.

Die staatswissenschaftliche Fakultät der Universität Tübingen hat Herrn Ingenieur Richard Werner in Cannstatt — dem einen Inhaber der Firma Werner & Pfleiderer, Cannstatt — die Würde eines Doktors der Staatswissenschaft verliehen. Das Doktordiplom hebt hervor, daß Werner schon früher den gemeinnützigen Unternehmungen seines Großonkels Gustav Werner in Reutlingen seinen Beistand geleistet und in neuester Zeit sich der studentischen Wirtschaftssilfe, namentlich der Arbeitsvermittlung, mit Rat und Tat angenommen habe

An unsere Bezieher.

Mit der nächsten Nummer (Nr. 12) endet das 2. Vierteljahr des 11. Jahrgangs der „Kunststoffe“. Unsere Leser, welche die Kunststoffe geradenwegs vom Verlage durch das Zeitungspostamt überwiesen erhalten, bitten wir der regelmäßigen Zustellung halber folgendes zu beachten:

Abbestellungen sind rechtzeitig, spätestens zehn Tage vor Beginn eines Vierteljahres, an den Verlag zu richten. Spätere Abbestellungen können nicht mehr berücksichtigt werden, da die Post eingezahlte Gebühren nicht zurückbezahlt. Der feste Bezug läuft, wenn keine Abbestellung erfolgt, stillschweigend fort.

Anschriftänderungen sind dem Verlage unter genauer Angabe der bisherigen Anschrift zu melden.

Fehlmeldungen einzelner Nummern bitten wir bei der betreffenden Postanstalt anzubringen, weil auf diese Weise die Nachlieferungen bedeutend schneller erfolgen können als durch den Verlag.

Wiederholte Unregelmäßigkeiten bitten wir dem Verlage selbst mitzuteilen, der in solchen Fällen immer umgehend Abhilfe schaffen wird.

Zahlungen für den Bezug der „Kunststoffe“ vom Verlag sind stets an den Verlag selbst (Postscheckkonto 129 München), nicht an die Post zu richten. Im Falle von einzelnen Beziehern die Zahlung an die Post beabsichtigt wird, ist dem Verlage vorher Mitteilung zu machen, da sonst doppelte Lieferung entsteht.

Bezieher, welche die „Kunststoffe“ geradenwegs durch die Post erhalten, bitten wir, rechtzeitig zu bestellen, weil die Post nur gegen Bestellung liefert.

J. F. Lehmanns Verlag, München.

Nachtrag zu der Besprechung: La Nitrocellulose et le Celluloid von André Dubosc in Nr. 3 dieser Zeitschrift.

Herr Ing.-Chemiker H. Barthélemy in Pierrefitte bei Paris ersucht uns, bezüglich des Inhaltes genannten Buches, der Berichtigung Raum zu gewähren, daß

1. die dort auf Seite 49 und 59 bis 71 stehenden Auslassungen über die Konstitution der Zellulose fast wörtlich seiner Arbeit: Essai sur la constitution chimique de la cellulose de cotton (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha, Paris 1917, S. 9274—9280) entnommen worden sind, und zwar ohne irgendwelche Quellenangabe oder Nennung des Verfassers;
2. die von Herrn Dubosc erwähnten Geheimverfahren Seite 113 und 234 ebenfalls seiner Verfasserschaft entstammen und sich erstmals in der „Revue des Produits chimiques“ vom 15. Oktober 1916 mit Skizze beschrieben finden.

Die obengenannten 14 Seiten stellen in der Tat eine so getreue und gründliche Kopie der Barthélemy'schen Arbeit dar, daß selbst Druckfehler wie der auf S. 67, Z. 5 unten, ziffernmäßig übernommen worden sind. Solche Genauigkeit geht — aus wissenschaftlichen und andern Gründen — entschieden zu weit. Dr. A. Stettbacher.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.







KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales,** (München)

2. Juniheft 1921

Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26.

11. Jahrg. Nr. 12

INHALT:

Farben für Linoleum.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Berlin-Wilmersdorf I.

Die Farbgebung, d. h. die dafür notwendige Art der Zusammenmischung der einzelnen Farben bei der Linoleumfabrikation, ist ein Punkt, dem meistenteils nicht die Aufmerksamkeit gewidmet wird, die ihm ohne Zweifel gebührt. Seine Vernachlässigung ist ein arger Fehler, welcher schon in der Vorkriegszeit schwere Geldeinbußen nach sich ziehen konnte, gegenwärtig aber sich viel bedenklicher auswirken kann, da die Preise für die meisten Farben sehr in die Höhe gegangen sind. Besonders gilt das für die lebhaften organischen Lackfarbstoffe, die der bunten gemusterten Linoleumware erst das rechte Feuer und den bestechenden Reiz verleihen. Die Auswahl der Farbtönungen für das Inlaidlinoleum liegt gewöhnlich in der gleichen Hand, welche die Schaffung dieser Töne für den Betrieb durch Mischung der zur Verfügung stehenden Farbstoffe zu bewerkstelligen hat. Es soll nun keineswegs bestritten werden, daß das Kolorieren, wenn es erfolgreich sein soll, nicht viel Geschmack und künstlerisches Empfinden voraussetzt, wie weiter die Ausmischung der gewünschten Farbtöne mitunter trotz Ungebundenheit in der Farbenwahl nicht ganz einfach sein kann. Trotzdem darf aber dabei keinesfalls das wirtschaftliche Moment außer Acht gelassen werden. Es muß immer dahin gestrebt werden, mit dem geringsten Aufwand die höchste Leistung zu vollbringen. Allem guten Willen zum Trotz gelingt es oft deshalb nicht, die gestellte Forderung zu verwirklichen, da die Gabe, welche den glücklichen Besitzer derselben befähigt, die vorliegenden Verhältnisse mit einem Blick zu übersehen und dementsprechend die richtigen Maßnahmen zu treffen, vielfach angeboren ist und sich häufig nicht bei künstlerisch Begabten findet. In solchem Falle bleibt nichts weiter übrig, als die Zusammensetzung der Farbmischung hinterher von einer genügend geschulten und erfahrenen Person auf ihre Zweckmäßigkeit prüfen und, wenn nötig, abändern zu lassen.

Die Anforderungen, welche an die zur Linoleumherstellung benutzten Farben zu stellen wären, sind keine übermäßigen, aber sie müssen jedenfalls durchaus berücksichtigt werden, wenn unerwünschte Zufälle vermieden werden sollen. Die Feinheit der Farben muß möglichst groß und mindestens so weitgehend sein, daß man beim Anfühlen keine rauhen Teilchen oder Körnchen mehr bemerkt. Je weniger diese Bedingung zutrifft, desto bedenklicher ist der Fall. Es leiden dann die Misch- und Arbeitsmaschinen durch Abreiben und Abschleifen stark und müssen früher ersetzt oder ausgebessert werden. Der Verschleiß der Maschinen kann namentlich dann böse Formen annehmen, wenn sie nicht, wie das mitunter angetroffen wird, während der Arbeit genügend beheizt werden. Der Linoleumzement erweicht infolgedessen weniger, wirkt nicht ausreichend genug als Schmiermittel und die Linoleummasse greift die Flächen der Maschinen, mit denen sie in Berührung gebracht wird, durch mechanisches Abschmirgeln merkbar an.

Die Farbstoffe sollten ferner so trocken wie irgend möglich sein, da Feuchtigkeit bei der Fabrikation grundsätzlich störend ist (Kunststoffe IX, 3—5 [1919]) und ein wechselnder Wassergehalt hauptsächlich bei sehr ausgiebigen Farben Anlaß zu Tonabweichungen geben kann. Trotzdem also vorschriftsmäßig immer gleiche Mengen abgewogen werden, ist infolgedessen doch der Zusatz, der an färbender Substanz in die Masse gelangt, verschieden. Feuchtigkeit täuscht beim Kauf mitunter z. B. bei Ultramarinblau usw. einen tieferen Ton vor. Schließlich wünscht man für teueres Geld Ware und nicht Wasser.

Beim Verarbeiten der Linoleummasse kommen Hitzegrade bis 125° C in Frage, welche die Farbstoffe unbedingt ertragen müssen. Namentlich organische Lacke könnten sich durch höheres Erwärmen zersetzen und unansehnlich werden, doch verändern sich auch manche Ockerfarben. Beispielsweise sind durch das Anpressen

an das 120° heiße Stahlblech beim Glätten von Inlaidlinoleum rote Farben schwarz und gelbe braun geworden, wodurch die Ware stark fleckig und schwer verkäuflich wurde.

Lichtechtheit ist gleicherweise eine Grundbedingung, sonst verblassen zuerst die Stellen im Linoleumbelage, welche vom Sonnenlicht getroffen werden, während später ein allgemeines, aber ungleiches, häßliches Nachlassen der Färbung zu bemerken ist.

Ebenso darf Oellöslichkeit oder gar Heraussublimieren aus der Masse und starkes Abfärben beim Einreiben der Linoleumbahnen mit Bohnermasse nicht geduldet werden.

Die Eigenschaften des Linoleumstoffes sind gründlich in Betracht zu ziehen. Man muß sich darüber Rechenschaft ablegen, daß das sich weiter oxydierende Oel Ameisen-, Essigsäure usw. abspaltet, wogegen die Farben nicht empfindlich sein dürfen. Ultramarinblau zeigt z. B. nicht ausreichende Beständigkeit gegen die sauren Ausscheidungen. Es ändert sich daher nicht allein die Farbschattierung in nicht genau vorhersehbarer Weise, sondern, wenn große Mengen von Ultramarinblau benutzt werden, schwefelt der abgespaltene Schwefel während des Mischens das Oel, wodurch übelriechende Produkte entstehen und das Linoleum nicht gerade angenehme Düfte verbreitet.

Die Harze, welche in der Linoleummasse befindlich sind, können ebenfalls Anlaß zu unerfreulichen Störungen geben, wenn sie sich mit den Farbstoffen verbinden. Es zeigt sich hier ein ähnlicher Vorgang, wie wir ihn beim Stocken von Oelfarben und Lacken kennen. Ganz besonders gefährlich ist das Zinkoxyd, welches bei Vorhandensein beträchtlicher Quantitäten sogar Brüche der Maschinen verursachen kann, da die Linoleummasse während des Mischens plötzlich erstarrt. Spuren, die mitunter in der Lithopone zugegen sind, machen die Ware (Inlaid) hart und brüchig. Absichtlich mit Zinkweiß vermischte Lithopone ist schon im Handel angetroffen worden, worauf bei der heutzutage auf diesem Gebiete herrschenden Unsicherheit nachdrücklichst hingewiesen sei. Jede Sendung sollte daher vor Inbenutzungnahme sorgfältigst im Laboratorium untersucht werden. Aehnliche Wirkungen üben Magnesium-, Barium-, Kalzium-, Aluminiumoxyd in mehr oder minder starkem Grade aus.

In anderer Weise machen sich blei- und manganhaltige Farbstoffe schädlich fühlbar, wobei hauptsächlich letztere unübersehbares Unheil anrichten können. Durch ihre oxydationsfördernden Eigenschaften machen sie die Beläge vorzeitig unbiegsam und steif. Mangan kann selbstverständlich ohne Absicht und Wissen des Linoleumfabrikanten in den Linoleumstoff geraten, wenn, wie z. B. ein Fall aus der Erfahrung lehrte, der Farbenlieferant unvermutet die Zusammensetzung einer bisher einwandfreien Farbe wechselt und dazu eine manganhaltige Erde benutzt. Nicht allein das übermäßig schnelle Trocknen ist das Bedenkliche, viel eher noch die dadurch in so furchtbare Nähe gerückte Feuersgefahr. Gewöhnlich entzündet sich aufgehäufter, stark manganhaltiger Linoleumstoff, da er überdies meistens fein zerkleinert zu sein pflegt, von selbst. In dem angeführten Beispiel wurde die gekörnte Masse, wie für Inlaid üblich, in Kühlkammern auf eine niedrige Temperatur abgekühlt, daher erhitzten sich nach dem ersten Pressen, wo die Masse noch ziemlich porös und luftdurchlässig zu sein pflegt, erst die zu Rollen aufgewickelten Linoleumbahnen arg und verdarben natürlich. Schutz gegen derartige Vorkommnisse bietet, wie schon vorher betont, nur fortgesetzte und gewissenhafte chemische Untersuchung.

Die Linoleumindustrie verwendet des niederen Preises halber hauptsächlich Erdfarben, ferner aber chemische Farben. Zu nennen wären die verschiedenen Ockersorten, Oxydrot, Kaput mortuum, Pompejanischrot, Kasselerbraun, Lithopone, Kienruß, Pariserblau, Miloriblau, Ultramarinblau, Chromgelb, Chromorange, Chromgrün, Permanentrot, Lackrot, Vulkanrot, Helioechtrot, Heliobordeaux usw. Als Füll- und Verschnittmittel dienen Kreide, Leicht- und Schwerspat.

Farbenfabriken, welche die Gewißheit haben wollen, ob sich diese oder jene der von ihnen erzeugten Farben für die Zwecke der Linoleumherstellung eignet, verfahren am vorteilhaftesten so, daß sie selbst den Weg des Versuchs beschreiten, weil sie dann vollständig über die gewonnenen Ergebnisse im Klaren sind und zudem nicht, was wichtig ist, ihren Ruf durch Herausgabe unbrauchbaren Materials geschädigt haben. Der naheliegende Weg, die Erprobung den Linoleumwerken zu überlassen, bringt ihnen außerdem gewöhnlich keine rechte Aufklärung, da diese sich nicht gern in die Karten sehen lassen und deshalb mit ihren Auskünften sehr zurückhaltend zu sein pflegen. Falls man das nötige Linoxyn nicht von einer Linoleumfabrik zu kaufen vermag, stellt man eine flache Schale mit Leinölfirnis bei gelinder Wärme (50°) an einem hellen staubfreien Orte auf und rührt zeitweise, vornehmlich dann, wenn das Oel sich bereits verdickt und mit Haut überzieht, tüchtig um. Nach längerer Zeit ist das Linoxyn nicht mehr schleimig und naß, worauf man, um in den Besitz des Bindemittels für das Kork- oder Holzmehl und die Farben zu gelangen, 800 g davon mit 200 g Kolophonium zusammenschmilzt. Ein kleines Walzwerk, dessen eine Walze heizbar ist, muß zur Verfügung stehen. Man gibt zuerst das erhaltene Oelharzgemisch, den Linoleumzement auf die eng gestellten Walzen, welcher sich auf der kalten Walze ausbreitet. Nun streut man nach und nach unter häufigem Abkratzen mit dem Abstreichmesser und Wiederaufgeben der Masse die Farben und das Holz- oder Korkmehl hinauf. Wenn alles gut durchgearbeitet ist und sich bei weiterem Mischen der Farbton nicht mehr ändert, entfernt man die Linoleummasse vom Walzwerk, bringt sie noch heiß auf ein vorher vorbereitetes Stück Jute, welches man z. B. von einem sauberen Sacke abgeschnitten hat, und läßt das Ganze durch die inzwischen etwas weiter gestellten Walzen laufen. Der Linoleumstoff wird dabei in dünner Schicht etwa 3—4 mm auf die Juteunterlage glatt aufgewalzt, falls man dafür Sorge trug, daß das Gewebe der kalten Walze anlag, weil sonst im umgekehrten Fall alles an ihr haften bleibt. Auf 100 g Kork- oder Holzmehl wählt man 100 g Linoleumzement und 50 g Farben. Um eine Vergleichsbasis zu haben, erzeugt man sich in gleicher Weise aus Ocker eine Probe und sieht nun zu, ob die in Frage stehende Farbe die vorher aufgezählten Bedingungen erfüllt.

Die in Deutschland patentierten Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen (außer Leim).

Von Dr. S. Halen. (Fortsetzung)

Klebstoffe aus Sulfitzellstoffablaugen.

Zum Leimen von Papiermaterialien fällte A. Leonhardt in Aedekoven bei Bonn im Faserbrei tierischen Leim oder Harzseife durch Gerbstoff (D. R. P. Nr. 34420). Dr. A. Mitscherlich verbesserte dieses Verfahren dahin, daß er Tischlerleim oder eiweißhaltige Körper in Sulfitzellstoffablauge bei etwa 60° C löste, dann die Lösung zu etwa dem fünfzigfachen Gewichte an Ablauge auf den Leim berechnet in feinen Strahlen unter fortwährendem Rühren hinzugab und die hiebei entstehenden Niederschläge mit einem Ablaugeüberschuß stehen ließ.



Nun wurde die Fällung mit der etwa 40-fachen Menge Wasser des ursprünglich angewendeten Leims versetzt, alsdann wenig Kreide oder Natriumkarbonat zugesetzt. Dadurch gehen die Niederschläge schnell in Lösung. Letztere wird durch einen geringen Säurezusatz (Salzsäure, Schwefelsäure), ferner von Sulfit) zellstoffablauge oder gelösten Salzen (Alaun- durch Gips, Kreide, Ton leicht gefällt, wodurch der Gerbstoffleim in stark klebriger Beschaffenheit ausgeschieden wird (D. R. P. Nr. 54206).

Mitscherlich gewinnt ferner Klebstoff, indem er Sulfitzellstofflaugen neutralisiert (eventuell mit Kalkmilch), worauf sich schwefligsaurer Kalk abscheidet; hierauf läßt er die Lösung durch einen Osmoseapparat von solcher Größe gehen, daß die gereinigte, abfließende Ablauge etwa die Hälfte des Ueberschusses des spezifischen Gewichtes, über 1,00 von der aufgegebenen besitzt. Nach Zusatz von kohlensaurem Alkali ist der nicht durch die Membrane gehende organische Kärper als Klebmittel verwendbar (D. R. P. Nr. 72161). Sodann dampft er Sulfitablauge oder die gemäß Vorstehendem durch Osmose erhaltenen Stoffe bis zur Dickflüssigkeit ein, vermischt sie mit Kalkbrei oder gebranntem Kalk oder mit bei anderen Prozessen aus der Sulfitablauge durch Kalk entstehenden Niederschlägen (D. R. P. Nr. 72362).

Zum Dichten von Behältern für Benzin, Oel, Thran, Petroleum u. dgl. und als Klebmittel soll ferner die aus einer Mischung von auf etwa 25° Bé eingedampfter Sulfitablauge, Kalk oder Zement oder einer anderen alkalischen Erde und Leim oder einem Eiweißstoff bestehende Masse dienen (D. R. P. Nr. 73718, Dr. R. Jürgensen in Wöllau [Steiermark]; F. Nieus in Straßburg-Neudorf und G. Gümbel in Straßburg i. E.).

Dextron gewinnt C. D. Ekman in London aus den Zellstoffsulfitablaugen dadurch, daß er die heißen auf das spezifische Gewicht 1,315 bei 85° C eingedampften Laugen mit einem oder mehreren löslichen Salzen (Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat, Kochsalz, Chlorkalium) versetzt. Nach der Abscheidung von Dextron wird die Lauge zum Zwecke der Wiedergewinnung der Salze mit Gelatine oder Leim versetzt (D. R. P. Nr. 81643).

Aus Hornsubstanzen stellt ferner Mitscherlich mittels Sulfitablaugen in der Weise Klebstoffe her, daß er eine Lösung von Keratinsubstanzen (Horn, Hufe, Klauen, Haare u. dgl.) durch Sulfitzellstoffablaugen oder den daraus erhältlichen Gerbstoff in saurer Lösung fällte und die gefällte Keratingerbstoffverbindung mit verdünnter Sodalösung auflöste (D. R. P. Nr. 82498). Eine besondere Ausführungsform dieses Verfahrens betrifft das D. R. P. Nr. 86651. Weiterhin empfahl er die Keratin oder ähnliche Körper enthaltenden Stoffe in Sulfitablauge, die vorher mit Soda, Pottasche und Kalk oder mit Natron bezw. Kali behandelt wurde, aufzulösen (D. R. P. Nr. 93944).

Einen zur Papierleimung geeigneten Klebstoff will Mitscherlich sodann durch Auflösen von Harz in einer Alkali enthaltenden Lösung von Horn in Sulfitzellstoffablauge erzielen (D. R. P. Nr. 93945). Zum Unschädlichmachen des Kalkes bei der Herstellung von Papierleim verwendet der Genannte eine Glaubersalz enthaltende Sulfitablauge und mengt diese mit einer Lösung von Harz und Horn, die durch Lösung von Horn in mit überschüssiger Soda hergestelltem Harzleim bei unter 100° C erzeugt wird (D. R. P. Nr. 169408 vom 2. Februar 1903). Um eine hellere Färbung zu erzielen bezw. zu erhalten, setzte Mitscherlich den bei dem vorbeschriebenen Verfahren zu verwendenden Ausgangsstoffen, dem Harzleim, der Sulfitablauge und dem Gerbleim Zink, am besten feines Zinkmetallpulver zu (D. R. P. Nr. 169409 vom 5. November 1904).

Sodann stellte Mitscherlich zur Verwendung für Papierleimungen geeignete Emulsionen dadurch her, daß er Sulfitzellstoffablauge, deren Kalk durch Glauberzalz unschädlich gemacht ist, mit Gerb- oder Harzleim unter Zusatz von Soda zwischen 30 und 60° C innig verrührte (D. R. P. Nr. 220066 vom 16. Dezember 1908).

Später fällte er die mit roher Sulfitzellstoffablauge gemischte Hornlösung mit Salzsäure, löste den von der Lösung getrennten Niederschlag durch Borsäuresalze und vermischte die erhaltene Lösung mit einer alkalischen Harzlösung (D. R. P. Nr. 235965 vom 25. August 1910). Auf diese Weise erhielt er eisenfreie oder fast eisenfreie Emulsionen.

C. D. Ekman in London setzt der Sulfitzellstoffablauge Zinkkarbonat oder Zinkoxyd zu, oder fällt solches erst in der Sulfitablauge und dampft dann die Lauge ein. Es werden auf diese Weise hellgefärbte Kleb- oder Verdickungsmittel gewonnen (D. R. P. Nr. 109951).

Den gesamten in der Sulfitablauge enthaltenen Klebstoff macht Dr. B. Alexander-Katz in Görlitz dadurch nutzbar, daß er die von schwefliger Säure befreiten Laugen mit einem Chlorat eventuell unter Druck so lange kocht, bis die vorhandene Gerbsäure in Gallussäure und Zucker umgewandelt und die färbenden und riechenden Stoffe zerstört sind. Dann können die Laugen mit Proteinsubstanzen und Gallerte in jedem Verhältnis gemischt werden (D. R. P. Nr. 149461 vom 5. Februar 1903).

Die Max Elb, G. m. b. H. in Dresden-Löbtau, will einen leimartigen Stoff durch Eindampfen von mit Aldehyden versetzten Sulfitzellulose-Ablaugen gewinnen (D. R. P. Nr. 166947 vom 26. Januar 1905).

Um die schweflige Säure vollständig aus den Sulfitzelluloseablaugen zu entfernen, versetzt Dr. A. Stutzer in Königsberg i. Pr. die heißen Ablaugen bis zur Erreichung der alkalischen Reaktion mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, filtriert die Flüssigkeiten nach einiger Zeit oder klärt sie in anderer Weise, und konzentriert sie. Hierauf werden die Laugen nochmals filtriert und durch weiteres Verdunsten dickflüssige oder feste Massen erhalten (D. R. P. Nr. 236035 vom 8. Dezember 1909).

Dr. E. Trainer in Dresden gewinnt aus den Sulfitzelluloseablaugen dadurch ein Klebmittel, daß er die Laugen in einem mit Diaphragma versehenen Bade abwechselnd an der Kathode und Anode behandelt (D. R. P. Nr. 239675 vom 13. August 1909).

Wasserunlöslich ist der Klebstoff, der nach dem Verfahren von E. Pollacsek in Spezia aus mit Kalk versetzter Sulfitablauge gewonnen wird. Diese wird beim Eindampfen mit einem schweren Erdöldestillat versetzt und der damit dann umhüllte überschüssige Kalk entfernt. Hierauf engt man weiter ein, setzt nochmals Schweröl zu, läßt erkalten, versetzt nochmals mit Schweröl, setzt Kalkbrei zu und kocht (D. R. P. Nr. 274084 vom 11. September 1913 (Unionspriorität vom 16. September 1912).

Hier ist auch des Verfahrens, aus mit Bleizucker versetzter roher Sulfitablauge durch Eindampfen einen Klebstoff herzustellen gedacht (K. Hüttens in Düsseldorf, D. R. P. Nr. 316234 vom 14. Februar 1918).

Zellstoffablauge wird von Dr. M. Claasz in München bei unter 100° mit sauren, schwefelsauren Salzen und einem Salz der Sulfoxylsäure behandelt und dadurch ein dextrinartiger Stoff gewonnen (D. R. P. Nr. 322688 vom 15. Februar 1918).

Durch Behandeln von Sulfitzellstoffablauge mit solchen Metallen, die mit dem Farbstoff der Ablauge unlösliche Farblacke geben, (wie Chrom, Zinn, Aluminium auch in Form ihrer Salze) erhielt Dr. A.

Wipfler in Karlsruhe, Baden ein entfärbtes und als Qualitätsklebstoff verwendbares Produkt (D. R. P. Nr. 324787 vom 1. April 1919).

Klebstoffe aus Pflanzenteilen.

Aus den Kernen des Johannisbrotes (Ceratonia) erzielt man nach A. Niemöller in Gütersloh (Westfalen) einen Klebstoff, indem man die klebstoffhaltige Schicht der Kerne von den Schalen und dem mehligen Teil in der Weise trennt, daß nach dem Entschälen der trocknen oder aufgeweichten Kerne der Kerninhalt zerkleinert und einem Sichtverfahren unterworfen wird (D. R. P. Nr. 60251).

P. C. Douglas Castle in Liverpool empfiehlt die Johannisbrotkerne auszulaugen zwischen 71 bis 82°; eventuell setzt er Salzsäure und Mehl zu (D. R. P. Nr. 89435).

Tragasolgummi wird nach dem Verfahren der Gum Tragasol Supply Company Limited in Hooton (Engl.) gemäß dem D. R. P. Nr. 189515 vom 1. Dezember 1905 in folgender Weise erhalten. Die gespaltenen Kerne der Johannisbrotkerne werden zweckmäßig nach Entfernung der Keime mit Wasser unter Zusatz von einem den Farbstoff der Schale unlöslich machenden Körper (Formaldehyd, Trioxymethylen) erst bei gewöhnlicher, dann bei erhöhter Temperatur unter wiederholtem Wasserzusatz ausgelaugt und die Lauge wird von den Rückständen getrennt.

Um die Hülsen von Johannisbrotkernen in einfacher Weise von den Kernen trennen zu können, behandelt die Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann in Worms a. Rh. die ersteren einige Stunden unter Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure von mindestens 75 Prozent (D. R. P. Nr. 259765 vom 21. Juli 1911).

Weiterhin nimmt Adrien Pinel in Paris die Entschälung der Samenkörner des Johannisbrotbaumes in der Wärme (bei 80—100° C) mit einer Lösung aus Alkalilauge und Borax vor (D. R. P. Nr. 263405 vom 25. Januar 1912).

Carragheenmoos kocht J Besele in Worms unter Zusatz von Pottasche, dampft die Lösung ein, filtriert sie und setzt erwärmtes Natronwasserglas, Kandis und Glyzerin zu (D. R. P. Nr. 61073) Der Klebstoff ist unveränderlich, widersteht dem Frost, trocknet schnell und hat große Klebkraft.

Wasserbeständig ist der nach dem D. R. P. Nr. 63042 durch Behandeln von Zellulosenlauge mit einer Lösung einer Proteinsubstanz (Chondrin, Glutin, Leim, Blut, Albumin, Kasein, Fibrin), einer verdünnten Säure (Schwefelsäure) oder einer Lösung eines sauer reagierenden Salzes (Alaun). (J. Saxl und Leopold Oberländer in Wien).

Leinsamenmehl wird nach dem Vorschlage von Natzger & Rau in Hamburg-Billwärder durch Behandeln mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder Wasserglas in einen äußerst klebfähigen Stoff übergeführt (D. R. P. Nr. 79691).

Durch Eindicken des filtrierten Saftes der Früchte der Mesembrianthemum-Arten erzielt R. M. Y. Olivares in Barcelona einen Ersatz für Gummi arabicum (D. R. P. Nr. 89028).

Aus Tang gewonnene Alkalitangate sollen sich nach A. Krefting in Christiania zur Herstellung von Klebmitteln eignen (D. R. P. Nr. 95185, 101464 und 101503).

E. Hermann in Paris setzt zu der Alkalitangatlösung Kalkmilch oder Kalkwasser, trocknet das gefällte Produkt und vermahlt es mit trocknem Alkalikarbonat (D. R. P. Nr. 145916 vom 17. Mai 1902).

Joh. Stocker und F. Lehmann in Berlin bringen Seetang, Agar-Agar oder andere Meeresalgen im Wasser zum Quellen und erwärmen bezw. kochen die filtrierten Lösungen unter Zusatz einer schwachen Säure (Essigsäure) und eines Gerbstoffes (Tannin). Alsdann läßt man die Lösung erstarren und hat einen Ersatz für Leim (D. R. P. Nr. 222513 vom 31. März 1909). Den Gerbstoff kann man auch durch das billigere Dextrin ersetzen (D. R. P. Nr. 226005 vom 19. Januar 1910).

Weiterhin bildet die Erzeugung eines trockenen, neutralen, wasserlöslichen Klebmittels aus Tangsäure den Gegenstand des D. R. P. Nr. 182827 vom 21. April 1906 (Unionspriorität: 23. Mai 1905). Darnach wird die warm gepreßte Tangsäure in zerkleinertem Zustand der Einwirkung von Ammoniakdämpfen ausgesetzt, bis die Säure in das Ammonsalz übergegangen ist, worauf dieses zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks getrocknet wird (Société Française La Norgine in Paris).

Das Norsk Tangsyndikat in Christiania arbeitet die Stengel des Tangs auf einen Klebstoff heller Art auf. Zu diesem Zwecke entfernt man auf mechanischem Wege die äußere dunkle Haut, laugt die gewonnenen Schnitzel aus und führt die ungelöste Tangmasse durch chemische Mittel in lösliche Form über (D. R. P. Nr. 279142 vom 22. Februar 1914 [Unionspriorität: 1. März 1913]).

Ferner führt Dr. G. Eichelbaum in Königsberg i. Pr. ausgelaugte Rübenschnitzel mittels heißer, wässeriger schwefliger Säure oder wässeriger Lösungen der Alkali- oder Erdalkalibisulfite unter Druck in Klebstoffe über (D R. P. Nr. 96316).

Ebenfalls entzuckerte Rübenschnitzel verarbeitet die Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Bettenhausen-Kassel, indem sie diese mit Phosphorsäure und Wasser erhitzt (D. R. P. Nr. 121422 vom 4. April 1899). Auch nimmt die genannte Firma die Erhitzung der Schnitzel in Gegenwart wässeriger Lösungen organischer Säuren und Phenole (Ameisen-, Essig-, Wein-, Oxal- und Karbolsäure) oder mit den sauren Salzen der Oxal-, Wein- oder Phosphorsäure vor (D. R. P. Nr. 122048 vom 24. Februar 1900).

Nach dem Verfahren gemäß D. R. P. Nr. 132777 vom 13. August 1901 werden Kleie oder Getreideabfälle mit Kalkwasser gekocht, das dextrinartige, aus dieser Lösung erhaltene Produkt wird durch Säuren oder Alkohol ausgefällt und die vom Niederschlag getrennten Mutterlaugen werden nach ihrer Klärung und Entfärbung eingedampft. Es entsteht ein dem Gummi arabicum ähnlicher Klebstoff (A. Bonert-Reuge in Othmarsingen, J. Müller und E. Knecht in Basel).

Klare Agarlösungen empfiehlt M. Maetschke in Berlin durch Erhitzen von Agar-Agar mit Wasser und einer organischen Säure unter Druck, aber nicht mit mehr als 1,5 Prozent Säure herzustellen (D. R. P. Nr. 148480 vom 19. März 1902).

Mit Ozon behandelt H. Hey in Halberstadt Agar-Agar, um ein leicht in heißem Wasser lösliches, beim Erkalten keine Knötchenbildung zeigendes Klebmittel zu erhalten (D. R. P. Nr. 155741 vom 6. Mai 1903).

Nicht hygroskopisch soll das Bindemittel für organische und unorganische pulverisierbare Stoffe sein, welches durch Vermischen von Magnesiumhypochlorit mit Tragant und Versetzen der entstandenen dicken, milchigen Masse mit Doppelwasserglas entsteht (L. Grote und E. Perrry in London, D. R. P. Nr. 162637 vom 1. November 1903).

Kleisterartig ist das Klebmittel, das man durch Neutralisierung der beim Aufschließen von Stroh durch Kochen mit Alkalilauge erhaltenen Ablauge und Aufbewahren der entstandenen Ausfällungen in halb-



feuchtem Zustande erhält (Veredelungsgesellschaft für Nahrungs- und Futtermittel m. b. H. in Bremen, D. R. P. Nr. 315536 vom 28. März 1918).

Gegebenenfalls zerkleinerte Schalen von Lupinensamen dienen Dr. H. Thoms in Berlin-Steglitz und Dr. H. Michaelis in Berlin zur Fabrikation eines Klebmittels. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Schalen mit Wasser oder stark verdünnten Lösungen von Kalziumhydroxyd oder Kalksalzen allmählich bis etwa 100° C und dampft den entstandenen Auszug auf etwa Fischleimdicke ein (D. R. P. Nr. 309650 vom 7. September 1917).

Auch Knoblauch ist zur Herstellung eines Klebstoffs herangezogen worden (D. R. P. Nr. 298243 vom 20. September 1915). Man hat die Knollen der Pflanze zerkleinert und gepreßt, die Preßrückstände mit Wasser etwa eine Stunde lang gekocht und gepreßt, und die gewonnenen Preßsäfte bei etwa 60° C eingedickt und dann vereinigt (P. Krahn in Schwetzingen, M. Bauermann & Co. daselbst und Dr. Theodor Oelenheinz in Karlsruhe).

(Schluß folgt.)

Referate.

Prof. Dr. G. Schroeter, Tetralin, ein Veredlungsprodukt aus Steinkohlenteer. („Die Umschau" 1921, S. 213.) Zu Beginn des Weltkrieges ist es dem Verfasser gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, welches das Naphthalin durch Vereinigung mit Wasserstoff in flüssige Stoffe einheitlicher Natur verwandelt, welche neue schätzenswerte Eigenschaften haben. Laboratoriumsmäßig, in kleinen Mengen, hatte man schon früher diese „Hydrierungsprodukte" des Naphthalins bereiten können, aber ihre Gewinnung auf diesen Wegen war kostspielig und langwierig und daher technisch nicht durchführbar. Das technisch zu lösende Problem bestand darin, den Wasserstoff, welcher nach wohl ausgearbeitetem Verfahren aus Wasser und Koks gewonnen wird, unmittelbar in möglichst ununterbrochenem Verfahren mit Naphthalin zu vereinigen. Zum Teil war dieses Problem in der industriellen Fetthärtung, welche aus flüssigen Oelen durch Hinzufügung von Wasserstoff die für die Margarine- und Seifenfabrikation wichtigen festen Talge bereitet, und in der Ammoniaksynthese (aus Luftstickstoff und Wasserstoff) bereits gelöst; man verwendet zur Uebertragung des Wasserstoffes „Wasserstoff-Katalysatoren", welche die Eigenschaft haben, mit dem Wasserstoff lockere Verbindungen, etwa den Metallegierungen vergleichbar, zu geben und ihn dadurch chemisch reaktionsfähig „aktiv" zu machen. Von diesen Katalysatoren sind nur geringe Mengen nötig, weil der legierte Wasserstoff alsbald an die zu hydrierenden Substanzen abgegeben und der Katalysator immer wieder für die Legierung mit neuem Wasserstoff verfügbar wird. Aber die Anwendung dieser Verfahren auf Naphthalin bot Schwierigkeiten; das technische Naphthalin war nicht ohne weiteres der katalytischen Wasserstoffaufnahme zugänglich, es mußte einer Vorbehandlung unterworfen, es mußte auch seinerseits „aktiviert" werden, und das dafür nötige Verfahren durfte nicht kostspielig oder umständlich sein. Es wurde gefunden, daß „Warmpreßgut" d. h. in warmem Zustande gepreßte Kuchen von Rohnaphthalin, die ohne Verpackung mit der Bahn versendbar sind, durch Schmelzen und Verrühren mit kleinen Mengen sehr fein verteilter oder leicht schmelzbarer Metalle, wie Kalium, Natrium usw., und nachfolgender Destillation unter vermindertem Druck für den vorliegenden Zweck genügend „aktiviert" oder „entgiftet" wird. So vorbereitetes Naphthalin wird nunmehr, immer noch im geschmolzenen Zustand, kontinuierlich durch Vermittlung der Katalysatoren mit Wasserstoff in Druckgefäßen vereinigt, in das gewünschte flüssige Hydronaphthalin verwandelt und dieses unter Vakuum abdestilliert. Je nach der Zahl der Wasserstoffatome, welche das Naphthalin beim Hydrieren aufgenommen hat, unterscheidet man Tetrahydronaphthalin, kurz Tetralin genannt, Dekahydronaphthalin, kurz Dekalin genannt, welche beide auf dem beschriebenen Wege ohne Verlust und mit nur mäßigem Kostenaufwand hergestellt werden können.

So einfach diese Verfahren erscheinen, so hatte ihre Uebertragung auf den Großbetrieb, namentlich in diesen wirtschaftlich schwierigen Zeiten mancherlei Hindernisse zu überwinden; es ist das Verdienst der Tetralin-Gesellschaft m. b. H., insbesondere H. v. Gwinners und W. Schrauths, das Schrötersche Verfahren technisch durchgeführt und ein großes Werk ausgestaltet zu haben, welches in Rodleben bei Roßlau (Anhalt) täglich etwa 100000 kg dieser flüssigen Hydronaphthaline herzustellen vermag.

Tetralin und Dekalin sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten vom Siedepunkt 206° bezw. 189° und geringerem spezifischen Gewicht als Wasser (D^{20} = 0,97 bezw. 0,89); sie sind verwendbar als Heizstoffe, z. B. in „Tetralinkochern", als Triebstoffe für Motoren, wobei man sie teilweise mit Benzin vermischt. Dekalin brennt in jeder sauberen Petroleumlampe helleuchtend, sparsam, nicht blakend und riechend, sowie gefahrlos, da der Entflammungspunkt des Dekalins hoch liegt. Besonders wichtig sind Tetralin und Dekalin als Lösungsmittel für Harze, Oele, Fette usw., in welcher Eigenschaft sie mit dem jetzt so kostspieligen ausländischen Terpentinöl in Konkurrenz treten. —s.

D. F. Twiss und F. Thomas, Die relative Aktivität der verschiedenen allotropischen Formen des Schwefels gegen Kautschuk. (Journal of the Society of Chemical Industry 1921, Nr. 4, S. 48—50). Die Verfasser erstatten Bericht über Versuche, die sie angestellt haben, das Verhalten der verschiedenen Schwefelformen gegen Kautschuk zu ermitteln. Diese Versuche erstreckten sich auf folgende Schwefelformen:

1. $S\lambda$ = gewöhnlicher, kristallinischer Schwefel;
2. $S\mu$ = unlöslicher Schwefel, Bestandteil der Schwefelblumen und der viskose Anteil des geschmolzenen Schwefels.
3. $S\pi$ = mehr bräunlich gefärbter und mehr Schwefel, der in geringer Menge in dem Schwefel oberhalb seines Schmelzpunktes enthalten ist und bei Temperaturen bei 140° und höher merklich ansteigt.

Die unter den gewöhnlichen technischen Bedingungen mit Mischungen des Kautschuks mit dem löslichen und unlöslichen Schwefel ($S\lambda$ und $S\mu$) angestellten Versuche ergaben, daß beide Variationen die gleiche vulkanisierende Wirkung ausüben. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß $S\mu$ bei diesen Temperaturen schnell in ein (Gleichgewichts-) Gemisch übergeht, das aus $S\lambda$ mit etwas $S\pi$ besteht.

Um die Temperatur herabzusetzen und dann einen etwaigen Unterschied in der Wirkung der beiden Schwefelvariationen feststellen zu können, stellten die Verfasser folgende Versuche an.

Es wurde Schwefel (einmal sehr fein gepulverter in Schwefelkohlenstoff löslicher [$S\lambda$], das andere Mal aus extrahierten, sublimierten Schwefelblumen bestehender, 93prozentiger, in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel [$S\mu$]) und zwar 10 Teile mit ausgesuchtem Kautschuk bekannter Vulkanisierfähigkeit und zwar 90 Teile mit 1 Teil Aldehydammoniak gemischt. Die Mischung wurde so vorgenommen, daß jedesmal erst gleiche Teile Schwefel und Kautschuk gemengt und vor dem Zugeben zu den restlichen Gemischen verrührt wurden. In ähnlicher Weise wurde der Aldehyd-Ammoniak zuerst mit 9 Teilen seines Gewichtes an Kautschuk vermengt und dann in die 2 Teile des gleich verarbeiteten Kautschuks gemischt. Dann wurden beide Ansätze zugleich bei 98°, 100° und 118° C vulkanisiert. Hierbei stellte sich heraus, daß der Vulkanisiereffekt des $S\mu$, besonders bei der niedrigsten (angewendeten) Temperatur bestimmt geringer ist als der des $S\lambda$.

Ein Versuch mit ähnlichen Mischungen des gleichen Kautschuks mit den beiden Schwefelformen ohne Katalysator bei 148° ergab ein Wirkungsverhältnis von 1 : 1,06 des $S\mu : S\lambda$. Es zeigt also dieser Versuch, daß bei 148° der $S\mu$ so schnell in $S\lambda$ übergeht, daß ein wesentlicher Unterschied in der Vulkanisationswirkung beider nicht festgestellt werden kann. Bei Temperaturen von 138—168° wirken ferner $S\pi$ und $S\lambda$ in beregter Richtung gleich.

Die Verfasser kommen — nach Erörterung noch weiterer Versuche — zu dem Schluß, daß man zwischen der Aktivität des $S\mu$ oder derjenigen des $S\lambda$ oder $S\pi$ gegenüber dem Kautschuk mit Rücksicht auf die Verschiedenheit ihrer allgemeinen Eigenschaften einen größeren Unterschied, als die Versuche ergaben, hätte erwarten sollen. K.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 305104 vom 8. Dezember 1916. Tetralin-Gesellschaft mit beschränkter Haftung. Verfahren zur Hydrierung des Benzols sowie der homologen Kohlenwasserstoffe der Benzol- und Naphthalinreihe. Benzol und die Teerkohlenwasserstoffe lassen sich schlecht hydrieren, weil sie nicht die für den katalytischen Prozeß notwendige Reinheit besitzen. Die katalytische Hydrierung läßt sich jedoch leicht ermöglichen, wenn man die Kohlenwasserstoffe einer Vorreinigung unterwirft, indem man sie entweder in flüssigem oder dampfförmigem Zustand mit fein verteilten oder leicht schmelzbaren Metallen, wie Kalium, Natrium, Metallegierungen und Hydrüren oder solchen Metallverbindungen, welche das Metall nur locker an einen nicht sauren Rest gebunden enthalten, entweder für sich allein oder im Gemisch mit fein verteilten oder porösen Stoffen, wie Fullererde, bei Temperaturen oberhalb 100° behandelt. Die erhaltenen Produkte sollen in erster Linie für Leucht-, Heiz- und Kraftzwecke verwendet werden, sie können auch als Schmier-, Lösungs- und Extraktionsmittel Verwendung finden. Fr.

D. R. P. Nr. 331694 vom 20. November 1917. Dr. Alfred Koch. Verfahren zur Gewinnung von Glyzerin durch Gärung. Hochkonzentrierte, beispielsweise 40prozentige Zuckerlösungen werden durch große Hefemengen in Gärung versetzt, der gebildete Alkohol entweder durch Vakuum oder von Zeit zu Zeit durch Destillation unter normalem Druck entfernt. Die Glyzerinausbeute beträgt mindestens 15 Prozent. Fr.



D. R. R. Nr. 332203 vom 10. Januar 1918. Deutsche Zelluloid-Fabrik in Eilenburg. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseverbindungen. Man bringt mercerisierte Zellulose mit Chloressigsäure oder Halogenpropionsäure oder Homologen dieser Säuren in Gegenwart von Aetzalkalien zusammen. Die neue Zelluloseverbindung bildet Alkalisalze, die sich in kaltem und heißem Wasser unter Quellung zu klaren viskosen Flüssigkeiten leicht lösen, dagegen sind sie unlöslich in Alkohol, Azeton, Aether, Benzol. Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten Häute von fester Beschaffenheit, die denjenigen aus Leim und Gelatine ähneln und schwer brennbar sind. Die Kupfer-, Blei- und Aluminiumsalze sind in Wasser unlöslich. Fr.

D. R. P. Nr. 332334 vom 28. Juni 1918. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin-Treptow. Verfahren zur Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte. Man läßt Formaldehyd oder Formaldehyd entwickelnde Stoffe auf die Halogensubstitutionsprodukte des Naphthalins bei Gegenwart von Säuren einwirken. Man erhält springharte, helle Harze, welche, neben vollständiger Löslichkeit in Benzol, Chlorbenzol und ähnlichen Stoffen, auch in fetten Oelen, wie Leinöl, Mohnöl, Firnis, Terpentinöl usw. vollständig löslich sind. Die Produkte eignen sich in ausgezeichneter Weise für die Herstellung von Fußbodenlacken, Anstrichfarben, Druckfarben; sie können ferner für Firnisersatz, Lederkonservierungsmittel und Momentschwärzen Verwendung finden. Fr.

D. R. P. Nr. 332391 vom 9. Januar 1918. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung harzartiger Kondensationsprodukte. Man läßt Metallhalogenide bei An- oder Abwesenheit eines Lösungsmittels auf Halogenadditionsprodukte des Naphthalins oder seiner Derivate oder auf Halogenderivate hydrierter Naphthaline für sich oder im Gemisch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen einwirken. Man erhitzt beispielsweise Naphthalintetrachlorid in Toluol mit Aluminiumchlorid. Die erhaltenen Kondensationsprodukte eignen sich in hervorragender Weise als Ersatz für natürliche Harze, sie sind unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform, Leinöl, Terpentinöl. Sie können für sich oder in Mischung mit anderen Stoffen zur Herstellung von Lacken, Firnissen usw. Verwendung finden. Fr.

D. R. P. Nr. 332478 vom 11. Juni 1916, Zusatz zum D. R. P. Nr. 324663. Dr. Carl Harries in Berlin-Grunewald, Dr. Rudolf Koetschau und Dr. Ernst Albrecht in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren und Aldehyden. Man zersetzt die Ozonide der aliphatischen, eine höhere Jodzahl besitzenden Kohlenwasserstofföle oder der karbürhaltigen, aliphatischen Erdöle, sowie der Teerprodukte von Braunkohle, Schiefer, Torf usw. mit Reduktionsmitteln, wie Schwefeldioxyd, Sulfite, Zink oder ähnliche Metalle und Säuren. Die Aufspaltung erfolgt sehr glatt, schnell und gefahrlos, selbst bei den mit Wasser schwer zersetzbaren, explosiven Ozoniden. Man kann auch die Ozonide der aus Karburen mittels Alkali erhältlichen Säuren oder deren Salze mit Wasserdampf, Lauge, Schwefelsäure, Schwefeldioxyd, Sulfiten oder Zink und Säuren behandeln. Die Aufspaltung der Ozonide kann gegebenenfalls auch im Entstehungszustande erfolgen. Die aus den Karbüren mittels der Alkalischmelze erhältlichen Seifen und Säuren sind dunkel gefärbt und vermutlich ungesättigter Natur. Durch die Ueberführung in die Ozonide und Aufspaltung der letzteren erhält man technisch wertvolle, hellgelbe bis farblose Produkte mit niedrigem Molekulargewicht, die hauptsächlich aus Karbonsäuren und Dikarbonsäuren bestehen. Fr.

D. R. P. Nr. 332593 vom 7. Oktober 1919. Tetralin G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Darstellung von β-Nitronaphthalin. Das durch Nitrieren von Tetrahydronaphthalin erhältliche Gemisch von α- und β-Nitrotetrahydronaphthalin wird durch fraktionierte Destillation und nachfolgendes Ausfrieren von α-Nitrotetrahydronaphthalin befreit, β-Nitrotetrahydronaphthalin mit Brom in das Dibromderivat überführt und das Bromierungsprodukt destilliert. Fr.

D. R. P. Nr. 332594 vom 23. März 1917, Zusatz zum Patent Nr. 324663. Dr. Carl Harries in Berlin-Grunewald, Dr. Rudolf Koetschau und Dr. Ernst Albrecht in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren und Aldehyden. Man behandelt die Ozonide von Gasölen, Erdöl, Kracköl usw. mit Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd und Alkali, Perborate, Persulfate, Hypochlorite, Chromsäure, Permanganat. Fr.

D. R. P. Nr. 332677 vom 29. Juli 1919. Dr. Kurt H. Meyer in München. Verfahren zur Darstellung von Glykoldiazetat. Man erhitzt Aethylendichlorid mit entwässertem Natriumazetat bei Gegenwart von Glykoldiazetat. Das Glykoldiazetat ist ebenso wie das Monoazetat ein gutes Lösungs- und Gelatinierungsmittel. Fr.

D. R. P. Nr. 333060 vom 28. Juli 1918. Tetralin G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Darstellung viskoser Oele. Man läßt Formaldehyd, seine Polymerisationsprodukte oder Formaldehyd abspaltende Substanzen bei Gegenwart geringer Mengen eines Kondensationsmittels, wie Phosphorpentoxyd auf Tetrahydronaphthalin oder andere Hydrierungsprodukte des Naphthalins einwirken. Beispielsweise erhält man aus 100 kg Tetrahydronaphthalin und 30 kg Paraformaldehyd und geringen Mengen Phosphorpentoxyd beim Erhitzen ein Reaktionsprodukt, das nach der fraktionierten Destillation 70 kg eines hochviskosen Oeles das wahrscheinlich Ditetrahydronaphthalylmethan ist, liefert. Als Rückstand bleibt ein springhartes, helles Harz in einer Ausbeute von etwa 35 bis 40 kg zurück. Fr.

D. R. P. Nr. 333154 vom 28. März 1917. Dr. Karl W. Rosenmund. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden. Man erhält Aldehyde in guter Ausbeute, wenn man Säurehalogenide in flüssiger oder gelöster Form bei Gegenwart von Katalysatoren und nötigenfalls säurebindenden Mitteln mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen behandelt. Fr.

D. R. P. Nr. 333155 vom 5. Januar 1918. Ernst Zollinger-Jenny in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Polyfettsäureestern. Oxyfettsäuren oder ungesättigte Säuren oder Oxyfettsäureglyzeride werden durch Wärme, Kondensationsmittel usw. in Polyfettsäuren übergeführt und diese mit Oxyfettsäureestern verestert. Die Veresterung erfolgt durch Erhitzen der Komponenten auf höhere Temperatur und kann durch Evakuieren, Durchleiten von Gasen, Zusatz katalytisch wirkender Stoffe wie kondensierend wirkende Säuren, Salze, Fermente, Metalle usw. befördert werden. Fr.

D. R. P. Nr. 333156 vom 26. Februar 1920, Zusatz zum D. R. P. Nr. 325712. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich. Verfahren zur Abscheidung von Thionaphthen aus Steinkohlenteer. Man spaltet das durch partielle Sulfurierung von Rohnaphthalin erhältliche Gemisch der Sulfosäuren des Thionaphthens und seiner Begleiter bei Temperaturen, bei denen die Sulfosäuren der Begleiter des Thionaphthens, insbesondere die Naphthalinsulfosäure, nicht oder nur in praktisch bedeutungslosen Mengen zerlegt werden. Fr.

D. R. P. Nr. 333157 vom 17. März 1916. Tetralin-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Verfahren zur Darstellung von Reduktionserzeugnissen der Nitrotetrahydronaphthaline. Durch Behandeln der Nitrotetrahydronaphthaline nach den üblichen Reduktionsverfahren erhält man Amino-, Azo-, Hydrazoverbindungen. Fr.

D. R. P. Nr. 333158 vom 15. März 1919. Tetralin-Gesellschaft mit beschränkter Haftung. Verfahren zur Herstellung von polyzyklischen, hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. Man behandelt Tetrahydronaphthalin mit geringen Mengen von Aluminiumchlorid bei Temperaturen bis 100°, dabei entsteht neben Benzol Oktohydrophenanthren und Oktohydroanthrazen. Fr.

D. R. P. Nr. 333708 vom 14. Dezember 1918. Dr. Hans Bucherer in Charlottenburg. Verfahren zur vollkommenen oder teilweisen Denitrierung der Salpetersäureester von Kohlehydraten und Glyzerin. Man setzt die Salpetersäureester mit Verbindungen der aromatischen Reihe unter Bedingungen in Reaktion, unter denen die Nitrogruppe der Ester in den aromatischen Kern abwandert; als Katalysatoren kann man Schwefelsäure, Sulfonsäuren, saure schwefelsaure Salze usw. verwenden. Man durchfeuchtet beispielsweise Nitrozellulose mit konzentrierter Schwefelsäure und trägt allmählich unter Rühren Benzol ein. Das entstandene Nitrobenzol-Benzolgemisch und das Zellulose-Schwefelsäuregemisch werden getrennt aufgearbeitet. Fr.

D. R. P. Nr. 334298 vom 19. November 1916. Elektrochemische Werke G. m. b. H. in Berlin, Dr. Heinrich Boßhard und David Strauß in Bitterfeld. Verfahren zur Darstellung von Ameisensäureestern. Man erhält die Ester, wenn man Ameisensäure und Alkohole von höchster technischer Konzentration in theoretischen Verhältnissen bei Gegenwart von Chlorkalzium ohne Mineralsäurezusatz zur Einwirkung bringt. Die Ausbeute und die Schnelligkeit der Veresterung ist nicht geringer, als wenn man unter Ausschluß von Wasser arbeitet. Fr.

D. R. P. Nr. 334357 vom 18. Juni 1916. Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azetaldehyd. Bei der Herstellung von Azetaldehyd aus Azetylen durch katalytische Anlagerung von Wasserdampf in Gegenwart von Oxyden oder Oxydgemischen als Katalysatoren hat es sich gezeigt, daß trotz sorgfältigster Fernhaltung von Katalysatorgiften bei längerem Betrieb ein Nachlassen der Wirksamkeit des Katalysators eintritt. Das Unwirksamwerden des Katalysators wird durch geringfügige Abscheidung von Kohlenstoff auf den Katalysator und eine teilweise Reduktion höherer Oxyde in niedere Oxydationsstufen verursacht. In beiden Fällen kann dem Katalysator seine ursprüngliche Wirksamkeit wiedergegeben werden, wenn man bei höherer Temperatur einen Luftstrom durch das Reduktionsgefäß leitet. Fr.

D. R. P. Nr. 334554 vom 24. April 1917. Société Chimique des Usines du Rhône Anciennement Giliard, P. Monnet et Cartier in Paris. Verfahren zur Darstellung von Aethylidendiazetat. Man läßt Azetylen auf Essigsäure in Gegenwart von Quecksilbersalzen aromatischer oder aliphatischer Sulfonsäuren einwirken. Beispielsweise kann man die Quecksilbersalze der Benzol-, Naphthalin-, Kampfersulfonsäure verwenden. Die besten Ergebnisse erzielt man jedoch mit Sulfoessigsäure, Aldehyddisulfosäure, Methionsäure. Bei Anwendung der Quecksilbersulfonate geht die Bindung des Azetylens sehr rasch und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (40 bis 65°) von statten. Fr.

D. R. P. Nr. 334710 vom 5. Oktober 1918. Zusatz zum Patent Nr. 332391. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin-Treptow. Verfahren zur Darstellung harzartiger Kondensationsprodukte. Man erhält harzartige Stoffe, wenn man Metallhalogenide, wie Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels auf

ein Gemisch von Halogensubstitutionsprodukten des Naphthalins oder seinen Derivaten oder von Halogenderivaten hydrierter Naphthaline und von Phenolen einwirken läßt. Die erhaltenen harzartigen Kondensationsprodukte lösen sich nicht nur in Benzol, Chloroform, Leinöl, Terpentinöl, sondern bemerkenswerterweise auch in Alkohol, sie können demnach auch zur Herstellung von Spirituslacken Verwendung finden. Fr.

D. R. P. Nr. 334871 vom 10. Februar 1914. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Azetylzellulose. Zusatz zum Patent Nr. 284672. Im Patent Nr. 284672 ist ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Azetylzellulose beansprucht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Lösungsmittel Zyklohexanon zur Anwendung gelangt, gegebenenfalls unter Verdünnung mit Benzol und seinen Homologen, Azeton oder ähnlichen Mitteln. Es wurde nun gefunden, daß das Zyklohexanon auch durch seine aus den Homologen des Phenols erhältlichen Homologen ersetzt werden kann. Beispielsweise kann statt des Zyklohexanons das aus einzelnen Kresolen oder Kresolgemischen erhältliche Methylzyklohexanon bezw. Methylzyklohexanongemisch verwendet werden. Im übrigen können die Lösungen der Azetylzellulose in der im Hauptpatent angegebenen Weise bereitet werden. K.

D. R. P. Nr. 335905 vom 6. August 1918. Carl Tiedemann in Coswig-Dresden und Dr. Hans Deckert in Zitzschewig b. Dresden. Verfahren zur Herstellung von Linoxynlösungen. Nach der Erfindung ist in dem Tetrahydronaphthalin ein Mittel gefunden, das gestattet, die meisten Linoxynarten unmittelbar in eine vollkommene und filtrierbare, nicht absetzende Lösung überzuführen. Zu diesem Zwecke wird Linoxyn mit Tetrahydronaphthalin mit oder ohne andere Zusätze bei Temperaturen über 100° C bis höchstens zum Siedepunkt des Lösungsmittels bei gewöhnlichem Luftdruck durch Erhitzen in Lösung gebracht. Man trägt Linoxyn in eine nach Belieben größere oder kleinere Menge Tetrahydronaphthalin ein und erhitzt die Mischung unter Rückfluß, bis Lösung eingetreten ist. Die Erhitzungstemperatur kann bis zum Siedepunkte des Tetrahydronaphthalins betragen, die Lösung vollzieht sich aber nach längerer Zeit auch schon bei Temperaturen, die nicht viel den Siedepunkt des Wassers übersteigen. Die Faserstoffbahnen, auf denen das Linoxyn erzeugt wurde, brauchen nicht erst entfernt zu werden, denn sie können durch Filtration von der entsprechenden Linoxynlösung getrennt werden. Diese Lösung kann dann mit den üblichen Lacklösungsmitteln weiter verdünnt werden. Sie trocknet zu einem anfangs klebrigen, aber allmählich fest werdenden, zähen und elastischen Film ein; die Trockendauer kann durch Zusätze von den gebräuchlichen Sikkativen beschleunigt werden. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Schweizer. Patent Nr. 86566 vom 25. März 1919 und Oesterr. Patent Nr. 80842 vom 30. August 1915. Hermann Penther in Einbeck. Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen von Altgummi. Altgummi, der möglichst frei von als Bindemittel wirkenden Zusätzen ist, wird so lange auf der Knetmaschine oder auf Walzen durchgearbeitet, bis eine plastische, zu einem Fell auswalzbare Masse gebildet ist. Die Temperatur muß unterhalb des Schmelzpunktes des Schwefels am besten auf 550° gehalten werden, die Walzen müssen daher gekühlt werden. Fr.

Brit. Patent Nr. 12815 vom 2. Juni 1913. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Behandeln von künstlichen, kautschukähnlichen Massen. Die durch Polymerisation von Isopren oder anderen Butadienkohlenwasserstoffen erhältlichen kautschukähnlichen Massen sind zuweilen ganz oder teilweise unlöslich in Benzol, auch lassen sie sich auf der Walze nur schwer verarbeiten. Man kann die unlöslichen Produkte in lösliche und auf der Walze gut verarbeitbare Massen überführen, wenn man sie mit organischen Karbonsäuren, wie Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure behandelt. Fr.

Brit. Patent Nr. 17193 vom 26. Juli 1913. Henry Dreyfus in Basel, Schweiz. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk und Zwischenprodukten. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden polymerisiert in Gegenwart von Anilinnatrium, Natriumazetanilid, Natrium- oder Kaliumoxyd, oder -superoxyd, Pyrrolnatrium, Natriumazetessigester, Guanidin, Saponin usw. Fr.

Brit. Patent Nr. 20643 vom 12. September 1913. Joseph Theodor Szek in Brüssel. Verfahren zur Herstellung von verstärktem Hartkautschuk. Man imprägniert Gewebe mit einer Lösung von vulkanisiertem Asphalt in Kohlenstofftetrachlorid, Benzol usw., der man gegebenenfalls Pech, Wachs, Paraffin zusetzen kann, hierauf bestreut man das Gewebe, bevor das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist, mit fein pulverisiertem Quarz, Kieselgur, Glas, Talkum usw., überzieht dann in bekannter Weise mit der Schwefelkautschukmischung und vulkanisiert. Fr.

Brit. Patent Nr. 22137 vom 1. Oktober 1913. Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in London. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk. Die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit konjugierter Doppelbindung durch Alkalimetalle wird beschleunigt, wenn man das Gemisch in geeigneter Weise verreibt. Fr.

Brit. Patent Nr. 28167 vom 6. Dezember 1913. Herbert William Kugler in Akron, Ohio. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk. Man behandelt die Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk in einem geschlossenen Gefäß mit schwefelbindenden Stoffen, wie verdünnte Alkalilaugen und geringen Mengen von aromatischen Aminen, wie Anilin, Toluidin, Xylidin. Fr.

Brit. Patent Nr. 4263 vom 19. Februar 1914. Stanley John Peachey. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichem oder künstlichem Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen. Man setzt dem Kautschuk vor der Vulkanisation mit Schwefel eine kleine Menge Paranitrosodimethylanilin oder seine Homologen zu. Fr.

Technische Notizen.

Ueber die Zusammensetzung guter Porenfüller. Von Otto Parkert. In den poröse Rohstoffe verarbeitenden Industriebranchen tritt oftmals an den Unternehmer oder Werkführer die Anforderung heran, Materialflächen mit Hilfe von Porenfüllern zu veredeln, zu glätten und zu schönen. Mitunter ist die Aufgabe auch ganz einfach, da keinerlei besondere Ansprüche an den Füller gemacht werden. Anders ist es schon, wenn verlangt wird, daß der Porenfüller eine Art Imprägnierung des Materials bewirken muß, um es für die Nachbehandlung besser geeigneter zu machen.

Zum Beispiel werden auf diese Weise billige Holzsorten veredelt, Machématerial wird gehärtet usw. Wie man wohl sicher erraten kann, verwendete man in der früheren Zeit zur Erreichung dieses Zieles einfache Harzlösungen, ja man begnügte sich zuweilen sogar mit Wachsüberzügen, Lackanstrichen usw. Heute ist man schon anspruchsvoller geworden, denn man will doch mit dieser Imprägnierung in den meisten Fällen eine Oberflächenverbesserung erreichen, wie bereits angedeutet wurde, und da ist es durchaus nicht gleichgültig, welche Materialien zum Füllen der Poren herangezogen werden. Dort, wo man keine großen Anforderungen an die Flächenveredelung stellt, wird man mit einer Lack-Imprägnation, bestehend aus einer Lösung von 7 Teilen Mastix, 4 Teilen Kopallack und 2 Teilen Burgunderharz auskommen. Auch eine Lösung von Blondschellack leistet gute Dienste. Nun hat es sich auch gezeigt, daß die Schellacklösung, wenn sie mit etwas gutem Leinölfirnis versetzt wurde, auf Holzwaren namentlich dann als Porenfüller in Betracht kommen kann, wenn man in die Lösung etwas Goldocker mit einträgt. Es verschmieren sich auf diese Weise leicht die Poren, der Schellacküberzug trocknet gut ein und man kann dann das Holz abschleifen und in bekannter Weise polieren. Ein billiges und für manche Zwecke vortrefflich geeignetes Imprägnierungsmittel ist Petroleumpech. Hierbei werden die zu behandelnden Gegenstände zunächst gut getrocknet und sodann in die auf 180° C erhitzte Imprägnierflüssigkeit eingetaucht. Diese Prozedur wird einige Male wiederholt. Meist kommt es ja darauf an, daß die Maserung des Holzes nicht durch den Porenfüller verdeckt wird. Braucht man auf diese Anforderungen nicht Bedacht nehmen, so kann man sich bei Verwendung von beliebigen Imprägnierflüssigkeiten durch Zusatz von Schwerspat, Specksteinpulver, Stärkemehl usw. behelfen. Im anderen Falle muß man die Zusammensetzung des Füllers aus Stoffen wählen, die den Charakter der Holzstruktur nicht verwischen. Für solche Zwecke hat man in erster Reihe Oelporenfüller ausgearbeitet. Bevor wir jedoch nähere Angaben über deren Zusammensetzung machen, wollen wir zunächst den Schellackporenfüllern einige Beachtung schenken, obwohl dieselben vielen Lesern bereits bekannt sein dürften. Die Schellackporenfüller setzen sich zusammen aus 50 Teilen Dextrin, 50 Teilen geschlämmtem Bimsstein, 100 Teilen Leichtspat, 100 Teilen Terpentinöl und 200 Teilen Schellack. Selbstverständlich wendet man geeignete Verdünnungsmittel bezw. Lösungsmittel an, wie 100 Teile Spiritus, auch setzt man Teerfarbstoffe zu, um dem Füller eine besondere Färbung zu geben. Als Füllmittel kommen anderseits bei Schellackimprägnierungen noch in Verwendung Schlämmkreide, Kaolin und Zinkweiß. Die Schellackporenfüller bilden ein Zwischenglied zwischen Reinfüllern und Deckfüllern, denn man wendet bald deckende Füllstoffe, wie Kaolin, Kreide usw. oder durchscheinende Füllstoffe, wie Terpentin usw. an. Durch die Kombination beider Füllmaterialien erreicht man die bekannte Zwischenstufe, welche auch im Handwerks- und Industrieleben am häufigsten Anwendung findet. Weiters möchten wir noch auf eine Schleiflackzusammensetzung verweisen, bestehend aus Bernstein, Leinöl und Terpentinöl, wobei ebenfalls in vielen Fällen Schellackpolitur beigefügt wird.

Die Oelporenfüller setzen sich zusammen aus 200 Teilen Leichtspat, 100 Teilen Terpentinöl, 200 Teilen Kopallack. Das Füllen der Poren hat ja im ganzen großen nur den Zweck, die Unebenheiten und Zwischenräume in der Holzstruktur auszufüllen, um eine bessere Glättung bei der nachherigen Politur zu erzielen. Vielfach stellt man sich daher für die späteren Politurzwecke schon geeignete Politurlacke zusammen. Beispielsweise löst man 1 Teil Kampfer in 12 Teile Aether, fügt 4 Teile gepulverten Kopal hinzu, schüttelt das Gemisch bis zur Aufquellung des Kopals durch, fügt ferner 4 Teile absoluten Alkohol und 1/4 Teil reines Terpentinöl zu und erhält auf diese Weise einen dickflüssigen Firnis, welcher verhältnismäßig rasch trocknet. Beim längeren Stehen setzt sich der Firnis ab und bildet eine glasartige, durchsichtige Lackflüssigkeit, welche für viele Zwecke, also auch als Politurlack und Porenfüller, gut zu gebrauchen ist. Einen ausgezeichneten Porenfüller kann man sich auch herstellen,

indem man 30 g Rubinschellack, 125 Sumatrabenzoeharz, 125 g Cujakharz und 150 g Leinöl in 3 Liter Spiritus und 30 g Benzin löst. Die zu imprägnierenden Waren werden mit dieser Flüssigkeit benetzt, trocknen gelassen und dann in bekannter Weise mit Schellackpolitur behandelt. In letzter Zeit hat man sehr gute Porenfüller aus Phenolharzlösungen zusammengestellt und zwar erinnern wir hier an die Resinit- und Bakelitlacke, ferner an die Ernolithlösungen, welche getrocknet dem Holze und auch Machémassen ein glattes Aussehen geben und die Schleif- und Polierbehandlung wesentlich erleichtern. Anderseits hat man auch mit Kaseinlösungen, welche mit einem Borax-Schellackgemisch angesetzt wurde, sehr befriedigende Resultate erzielt. Gerade die Kaseinfüller zeichnen sich, wenn sie beispielsweise mit Zinkweiß versetzt wurden, durch eine hohe Deckkraft aus. Ueberstreicht man die Fläche zum Schluß mit 40 Prozent Formaldehyd, so wird eine Härtung der Kaseinschicht erreicht, die getrocknet glasharte Politurflächen ergibt. Für Massenartikel hat sich diese Methode vorzüglich bewährt. Natürlich gibt es dann noch eine Unzahl von Lackpräparaten, die ebenfalls als Porenfüller verwendet werden, deren Aufzählung uns jedoch zu weit führen würde. Am besten ist es also, man wählt sich selbst ein geeignetes Füllmaterial aus, setzt sich den Porenfüller nach einer der oben angeführten Formeln zusammen und paßt sich denselben den jeweiligen Bedürfnissen an.

Eichenholzartig geaderte Fußböden zu erhalten. Um einen eichenholzartigen Fußboden zu erhalten, stellt man sich aus zwei Drittel Bleiweiß und einem Drittel Goldocker nebst dem erforderlichen Firnis eine Deckfarbe her, mit der man den Fußboden zweimal anstreicht. Ist der letzte Anstrich getrocknet, übergeht man die Fläche mit einer dünnflüssigen Farbe aus Firnis Terra de Sienna in der Längsrichtung der Bretter. Man nimmt gewöhnlich mit einem breiten Malerpinsel ungefähr 40 bis 50 cm breite Streifen vor und überfährt gleich darauf die Fläche in derselben Richtung mit einer breitbüscheligen Bürste, wobei man die gewünschten Aderungen erzielt. Die Farbe bedarf nun mehrere Tage zum Trocknen. Vorteilhaft ist es, wenn man zum Schluß die Fläche noch mit einem Mattlacküberzuge versieht.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

22g, 7. A. 27794. Eduard Arie, Wien. Verfahren zur Herstellung eines Schiffsbodenanstriches. 17. II. 16.

22g, 7. W. 56653. Johann Wirth, Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung widerstandsfähiger Ueberzüge auf Eisen oder sonstigen Metallflächen mittels Kondensationsprodukten aus Phenol und Formaldehyd. 9. XI. 20.

12o, 5. K. 64005. Dr. Alfred Koch, Göttingen. Verfahren zur Gewinnung von Glyzerin durch Gärung 19. IV. 17.

12q, 20. C. 28573. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. Verfahren zur Herstellung von licht- und luftbeständigen, für die Zwecke der Lack- und Anstrichmittelindustrie besonders geeigneten harzartigen Kondensationsprodukten aus Nadelholzteer. 10. XII. 19.

12a, 2. M. 66616. Franco Merz, Vercelli, Italien. Vorrichtung für die Behandlung von Flüssigkeiten hinsichtlich deren Konzentration, Destillation, Kondensation, Absorption usw. 27. VIII. 19. Italien 18. II. 19.

12h, 2. G. 50212. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. und Gustav Schuchardt, Duisburg-Meiderich. Verfahren zur Herstellung künstlicher Kohlen. 31. I. 20.

39b, 10. K. 72880. Ernst Krause, Berlin-Steglitz u. Hans Blücher, Leipzig. Verfahren zur Herstellung von Kunstmassen. 3. V. 20.

28a, 6. D. 33671. Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe i. B. Verfahren zur Gewinnung von Gerbstoffen aus Sulfitzelluloseablaugen. 22. VIII. 17.

39b, 10. J. 18445. Internationale Galalith-Gesellschaft Hoff & Co., Harburg a. E. Verfahren zur Herstellung gleichmäßig marmorierter Kunsthornmassen aus Kasein; Zus. z. Anm. J. 17785. 1. 11. 17.

12q, 20. F. 45661. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolkarbonsäuren u. Aldehyden. 15. 11. 19.

Erteilungen:

12o, 25. 336615. Tetralin-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Verfahren zur Darstellung der ar-1-Tetrahydronaphthalinsulfosäure und der Umwandlungsprodukte ihres Chlorids. 26. II. 19.

22i, 2. 336630. Cappenberg & Co., Witten, Ruhr. Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen aus Sulfitablauge. 21. XII. 18.

12r, 1. 301252 „K". Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Abscheidung der in den Braunkohlenteeren enthaltenen, zur Ueberführung in Schmierölersatzprodukte besonders geeigneten Kohlenwasserstoffe. 29. X. 16.

8i, 5. 336558. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verwendung von Sulfosäuren propylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe als Seifenersatz. 23. X. 17.

22g, 10. 336324. „Freeses Patent" Eisenschutz und Schraubenwellenbekleidung für Schiffe, G. m. b. H, Charlottenburg. Anstrichmasse zur Konservierung von Holz, Pappe, Mauerwerk, Leder, Blech, Gewebe usw. 26. X. 19.

22g, 14. 336509. Josef Schreiber, Köln-Sülz. Plastische Masse zur Reinigung von Gummiwäsche. 25. III. 20.

22h, 2. 336253. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Umwandlung dünner in dicke Harzöle und fettartige Körper, sowie in ein für lacktechnische Zwecke geeignetes Pech. 9. V. 20.

23d, 1. 336408. C. & G. Müller, Speisefettfabrik Akt.-Ges., Neukölln. Verfahren zur katalytischen Anlagerung von Wasserstoff an höhere, ungesättigte Fettsäuren und ihre Glyzeride. 21. VI. 13.

28a, 3. 338476. Dr. Wilhelm Fahrion, Feuerbach-Stuttgart. Verfahren zum Gerben mittels ungesättigter Fettsäuren. 5. XI. 14.

12o, 5. 338734. Dr. Alfred Koch, Göttingen. Verfahren zur Gewinnung von Glyzerin durch Gärung. 20. IV. 17.

12o, 5. 298593 „K". 298594 „K". 298595 „K". 298596 „K". Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft, Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Propantriol aus Zucker. Verlängert nach Maßgabe des § 1 des Gesetzes, betr. eine verlängerte Schutzdauer bei Patenten und Gebrauchsmustern usw. 13. IV. 15, bzw. 23. IV. 16, bzw. 23. IV. 16. bzw. 20. V. 16.

8h, 1. 335196. Linoleum Manufacturing Company Limited und Alfred Arthur Godfrey, London. Verfahren zur Herstellung von Inlaidlinoleum. 7. IV. 20.

23c, 1. 335190. Dr. Ernst Erdmann, Halle a. S. Verfahren zur Gewinnung sehr viskoser Schmieröle aus Braunkohlenteer oder Schieferteer. 23. I. 18.

22h, 1. 335154. A. Wenck, Berlin-Lichterfelde. Verfahren zur Extraktion von Rohharz u. dgl. 12. V. 18.

22h, 4. 334871. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Azetylzellulose; Zus. z. Pat. Nr. 284672. 10. II. 14.

22i, 2. 334870 Berliner Dextrin-Fabrik Otto Kutzner, Berlin. Verfahren zur Herstellung von als Klebstoffe, Füllkörper, Appreturmittel usw. verwertbaren Massen aus Sulfitablauge. 19. IX. 18.

39b, 6. 334983 Gustav Ruth und Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen. 13. VI. 19.

Gebrauchsmuster:

39a. 767240. Paragummiwerk m. b. H., Köln-Deutz. Tabakbeutel aus nahtlosem Gummi gerauht, besetzt und von glatten Flächen unterbrochen. 6. I. 21.

Oesterreich.

Aufgebote:

39b. A. 1609. 18. Resan Kunstharzerzeugungsgesellschaft m. b. H. in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyden oder deren Derivaten, bzw. mit Aldehyd entwickelnden Stoffen: Die harzbildenden Rohmaterialien werden bei Gegenwart eines stromleitenden Mittels der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. 22. III. 18.

Erteilungen:

28b. 85019. Hermann Mielenz, Schlächtermeister in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder aus sehnenartigen tierischen Abfällen. 15. XII. 20.

12c. 84750. Strauch & Schmidt, Neisse. Schaumzerstörer an Apparaten zur Destillation stark schäumender Flüssigkeiten. 15. XII. 20.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Walbel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales,** (München)

1. Juliheft 1921	Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15: f. d Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26.	11. Jahrg. Nr. 13

INHALT:

Die Baumwolle als Rohstoff für die Zelluloid-Industrie.

Von H. Barthélemy.*)

Die Papierhausse hat dazu geführt, die bei einigen französischen Zelluloidfabrikanten wie ein Dogma angesehene Meinung, daß man ohne Papier nicht zu schönen plastischen Massen gelangen könne, zu erschüttern. Bei den derzeitigen Preisen für „Linter" und mit Rücksicht auf die sehr beachtliche deutsche Konkurrenz bedeutet es eine Verkennung der eigenen Interessen, wenn man Papier zu 5—6 Frank pro Kilo weiterhin noch nitrieren will. Es ist logischerweise unwirtschaftlich, eine aus Zellulosebrei hergestellte Masse, wie Papier, nach der Nitrierung von neuem in Breiform überzuführen, denn dieses Verfahren ist teuer, setzt ein besonderes Material voraus und erscheint selbst mit Holzzellulose nicht unerläßlich, da die Nitrierung des Holzstoffes in Schnitzelform eine heutzutage geläufige Operation ist, die, gut durchgeführt, hervorragende Nitrozellulosen liefert. Deutschland hat kürzlich den Beweis dafür erbracht, woselbst eine bedeutende Zelluloidfabrik auf diese Weise täglich mehr als 40 Tonnen Nitrozellulose herstellte. Uebrigens stellt diese Fabrik noch 5—6 Tonnen sehr geschätzten Zelluloids aus diesem Rohstoff her.

Die normale Zellulose, der wesentlichste Bestandteil der Baumwolle, die Linter und die Abfälle vom Hecheln und Dreschen, sind für die Zelluloidindustrie die hauptsächlich gewählten Rohstoffe, bedeutend bevorzugter gegenüber der Rohbaumwolle, aber nicht so geschätzt wie Papier.

Gut gebleicht, zeigen die Linter den Vorteil, daß sie immer chemisch die gleiche Zusammensetzung aufweisen, während die Abfälle von der Baumwollgewebeherstellung aus Lumpen, Abfälle, die zum größten Teile die Rohstoffe der Papiermacherei darstellen, an Zusammensetzung und Eigenschaften sehr verschieden sind; einzelne dieser sind so oft gebleicht worden, bevor sie beim Lumpensammler landeten, daß sie jede mechanische Widerstandsfähigkeit verloren haben. Es sind dies Hydrooxyzellulosen.

Man darf aber nicht außer acht lassen, daß die kolloidalen, ebenso wie die chemischen Eigenschaften der Zellulose bestimmend auf die aus ihr hergestellten Produkte wirken. Die Linter, die nur gebleicht sind, geben mit Schwefelsäure-Salpetersäuregemischen gut untersuchte Nitrozellulosen, die widerstandsfähiger und homogener sind als die aus Papier gewonnenen. Auch kann man in ein gegebenes Nitriergemischvolumen mehr Baumwolle als Papier einbringen. Den Lintern ist ihre Unreinheit vorgeworfen worden und zwar mit Recht. Aus den kurzen Fasern, die sich noch nach Entfernung der langen Fasern an den Samenkörnern finden, bestehend, sind sie durch Teilchen der Körner verunreinigt, die sich durch die mechanischen Reinigungsmaßnahmen und das Bleichen nicht völlig entfernen lassen und sich fatalerweise in der Nitrozellulose vorfinden. Eine Firma jedoch, die durch ihre „reinen Transparente" berühmt ist, hat diese Reinigung durch Filtrieren der nitrierten, gestreckten oder besser mit Hilfe von besonderen Pressen und unter hohem Druck behandelten Stoffe vorgenommen.

Derartige Filterpressen zeigen eine von der schweizer Firma Bühler ausgearbeitete Konstruktion und bewirken die Reinigung der Stoffe sehr schnell und fast ganz automatisch und machen das Auslesen der Verunreinigungen durch Handarbeit, die sehr ermüdend und kostspielig ist, entbehrlich. Man muß nur einen genügend feinen Filterstoff wählen und ihn durch ein großmaschiges, widerstandsfähiges Gewebe schützen, dann kann man eine vollkommene Filtration erzielen. Die Filterglocke faßt 200 Liter und der Druck beträgt 300—320 Atmosphären.

Diese Pressen weisen einen Druckzylinder und darüber einen auf- und abgehenden Zylinder auf, ferner zwei um die Preßsäule bewegliche Glocken oder Behälter, einen Füllapparat, einen Drucktisch, auf welchem

*) La Revue des Produits Chimiques 1921, S. 301—306.



die Filterplatten ruhen, und endlich Vorrichtungen zum Verteilen des hydraulischen Druckes.

Das hinreichend geknetete Nitrozellulosegel wird noch heiß in die eine Glocke unter dem beweglichen Zylinder eingefüllt, um die Masse vor Einwirkenlassen des Druckes einer Zusammendrückung zu unterwerfen. Wenn die Masse mehr als 200 kg beträgt, sieht man eine Heizkammer vor, um das Material warm zu halten. Die gefüllte Glocke wird dann um 180° bis unter den Preßkolben des Druckzylinders gedreht. Dies geschieht aber erst, wenn die Pressung der Masse in der anderen Glocke beendet. Durch heißes Wasser in einem die Glocken umgebenden Mantel hält man sie auf der für die Filtration erforderlichen Plastizität bezw. Konsistenz. Um ganz vorsichtig zu sein, erhitzt man die Filterorgane gleichmäßig von dem Rost aus, auf dem sie ruhen Es werden in diesen Filtervorrichtungen die Verunreinigungen, wie Samenkörnerteilchen, nichtnitrierte Fasern, Holzsplitter, Sand, Häcksel usw. zurückgehalten. Das Filtrat verläßt den Apparat in Gestalt fingerstarker Stäbchen, die man in sehr reinen Gefäßen (doppelt verzinkte Holzbehälter) auffängt, in denen sie zur weiteren Verarbeitung auf Zelluloid oder Films in die entsprechenden Betriebe gebracht werden.

Die zum Bleichen für die Linter und die anderen Rohstoffe geeigneten Apparate werden weiter unten beschrieben.

Die rohe Baumwolle ist der idealste Rohstoff für die Zelluloidherstellung, enthält reine Zellulose an 95 bis 96 Prozent, ist aber sehr teuer. Dann folgen die Hechelabfälle mit sehr guten Resultaten. Die entstaubten Linter enthalten 50—60 Prozent Zellulose. Die Dreschereiabfälle sind durch eine erhebliche Menge an Körnerteilchen und Bruchstücke aller Art verunreinigt, daher weniger zu brauchen und werden nur auf Grund von auf praktische Versuche gestützten Betrachtungen und der niedrigen Kosten verwendet. Der Bleichprozeß besteht im Auskochen und eigentlichen Bleichen.

Die geschlagenen und ausgeblasenen Fasern werden der Einwirkung einer verdünnten Lauge von kaustischer Soda in einem Autoklaven bei 115—120° C unterworfen. Dabei tritt eine Verseifung der Wachse und Fettstoffe, eine Zerstörung der stickstoffhaltigen Stoffe, eine Lösung der Gummistoffe, Pflanzenschleime, Harze und Adipozellulosen ein, die Faser wird hydrophylisiert. Nun ist sie zum Bleichen vorbereitet. Zu diesem Zwecke wird die gekochte, gespülte und abtropfen gelassene Baumwolle mit einer Chlorkalklösung, Natriumhypochloritlösung oder mit Chlorwasser behandelt. Dadurch wird der natürliche Farbstoff in der Baumwolle zerstört und und die Faser mithin gebleicht. Bei Anwendung von Chlorkalk- oder Natriumhypochloritlösung muß man eine Säurebehandlung folgen lassen. Dies ist bei Anwendung von Chlorwasser nicht notwendig, trotzdem wird letzteres in den Baumwollbleichereien nicht häufig verwendet. Die zur Zeit in Gebrauch befindlichen Bomben mit flüssigem Chlor machen seine Anwendung bequem. Schon in wenigen Minuten hat man sich eine Bleichlösung damit hergestellt. Mit Hilfe einer (in der Originalarbeit abgebildeten und beschriebenen) geeigneten Reguliervorrichtung ist man in der Lage, Chlorlösungen von bestimmter Zusammensetzung leicht herzustellen. In einem Betriebe, in dem mehr als 100 Tonnen flüssiges Chlor auf Gaskampfstoffe während des Krieges verarbeitet wurden. war nicht ein einziger Unfall zu beklagen. Dies zur völligen Beruhigung der vorsichtigen Industriellen.

Nach der Chlorbehandlung wird die Baumwolle mit sehr viel Wasser gründlich ausgewaschen, denn auch nur Spuren von Chlor oder Säure in der Faser zerstören beim Trocknen mehr oder weniger die Zellulose und verändern damit die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Faser.

Der Bleichbetrieb bedarf großer Wassermengen und ist daher zweckmäßig auf sandiges Gelände — am besten an das Ufer eines schiffbaren Flusses oder Kanals, dessen Wasser nicht mehr als 20—25 hydrometrische Grade aufweist, zu legen. Mit der unbeschränkten Wassermenge gewinnt man gleichzeitig einen billigen Transportweg. Für eine tägliche Bleichung von 2000 kg Baumwolle bedarf man eines Reservoirs von mindestens 50 cbm Raum 0,20 m unter dem Fußboden. Eine Pumpe von 120 cbm Leistung in der Stunde muß zur Förderung der Bleichlösung vorgesehen sein. Ein Saugrohr muß unter dem niedrigsten Flüssigkeitsspiegel angeordnet sein, ferner muß das Ventil des Tauchrohres in ein Gitternetz von großem Umfang eingeschlossen werden, um die größten Algen aufzuhalten, die die Saugöffnung verstopfen könnten. Endlich muß dem Absaugerohr gleichmäßige Neigung gegeben werden.

Zwei Dampferzeuger zur Herstellung von 1000 bis 1250 kg Dampf in der Stunde unter einem Druck von 4 kg genügen zur in Aussicht genommenen Produktion. Um die Durchdringung der Linter mit Feuchtigkeit zu verhindern, wird man das Magazin für diese unter dem Niveau des Fußbodens anordnen. Der Magazinverwalter muß sich häufig über den guten Zustand seiner Ware vergewissern und zuerst diejenige in den Betrieb geben, die er als der Veränderung verdächtig hält. Die Linter kommen meist in Form von Preßballen zu hydraulischen Pressen. In einigen können sich auf Grund einer anfänglichen Feuchtigkeit Gärungen entwickeln, die die Faser verändern und sie in unbrauchbare Produkte überführen.

Zur mechanischen Behandlung der Baumwolle werden dieselben Maschinen wie in der Spinnerei verwendet. Verfasser zieht die mit Dreschflügeln ausgestattete Dresch-Zentrifuge vor, die die Baumwolle nicht nur bloßlegt, sondern sie auch entstäubt. Diese Vorrichtung arbeitet sehr gut und der von ihr erzeugte Luftstrom führt die Baumwolle pneumatisch bis zu den Kochgefäßen. Letztere bestehen bei einer täglichen Leistung von 2000 bis 2500 kg gebleichter Baumwolle aus zwei Kochautoklaven von 2,25 m Durchmesser und einer Höhe von 2,40 m.

Einen einfachen Autoklaven hat die Firma Dulac & Cie. in Lyon konstruiert. Zu den beiden Autoklaven gehören zwei Bottiche aus Eisenblech von 10 cbm Inhalt zur Herstellung der Lauge. Sie sind mit Heizvorrichtungen ausgestattet. Zum Kaustifizieren des Solvay-Soda mit Kalk dient ein Kaustifikator von der Solvay-Type oder dgl. von 5 cbm Inhalt, ein Dekantiergefäß, ein Reservoir für die Lauge mit Pumpe und ein Gefäß zur Aufnahme der Waschwässer mit Pumpe. Zum Auswaschen der gekochten Baumwolle, zum Chlorieren und folgenden Auswaschen dienen zwei Waschtröge aus Zement. Zweckmäßig wäscht man die Baumwolle jedoch im Autoklaven selbst aus.

Für die großen Bleichen, die einen längeren Aufenthalt der Baumwolle im Chlorbade und eine Behandlung mit Bisulfit erfordern, muß man noch einen weiteren Trog vorsehen Zum Auswringen der gebleichten Baumwolle verwendet man zwei Wringzentrifugen. Ein Behälter zur Aufnahme der feuchten Baumwolle und eine rationell arbeitende Trockenvorrichtung vervollständigen die Gesamteinrichtung. Eine der besten Trockenvorrichtungen ist der von Cohnen konstruierte und von der Firma Dehaitre fabrizierte. Er enthält ein paar Hebel mit ungleichen Armen, die durch Ketten mit Hilfe eines Wellbaumes betätigt werden. Sie heben ein mit dem Trockengut beschicktes Gittersieb bis in den oberen Teil. Dort führt es eine andere Kettenvorrichtung automatisch in die Trockenkammer. In dieser geht das Gittersieb herab, während ihm ein Strom heißer Luft entgegenströmt.

Die Linterballen werden grob zerkleinert, die Stücke in die Dreschzentrifuge gebracht, dort aufgeschlossen



und entstäubt. Die Baumwolle wird dann in die 4 m unter dem Fußboden angeordneten Kochautoklaven pneumatisch geführt und hierin mit einer Lauge (12 kg kaustische Soda, die bei 75—77° geschmolzen wurde, in 1000 Liter Wasser gelöst) nach Zusatz von etwas Kolophonium unter Druck erhitzt. Mit dem Kochen ist aufzuhören, wenn die Baumwolle keine Flecken mehr zeigt und hydrophil geworden ist, d. h. wenn sie auf Wasser geworfen, sich sofort vollsaugt und auf den Grund sinkt. Die braunen Ablaugen werden mehrere Male verwendet, bis sie regeneriert werden müssen. Zur Chlorbehandlung verwendet man eine Hypochloritlösung oder eine Chlorlösung bei einer Temperatur von 25° C während etwa drei Stunden. Nach 1½stündiger Zirkulation erhält man schon ein leidlich gebleichtes Produkt.

Nach der Chlorbehandlung mit Chlorkalk folgt eine Schwefelsäurenachbehandlung. Dann wäscht man die Baumwolle aus und trocknet sie.

Man kann rechnen, daß 1000 kg Rohbaumwolle 950—960 kg normal gebleichte Zellulose und 1000 kg Linter nur 500—700 kg Zellulose liefern. Von 1000 kg Rohbaumwolle werden etwa 3000 kg Lauge aufgenommen, das sind 36 bei 75—76° C geschmolzene kaustische Soda (Aetznatron). Der Verlust an Chlor beträgt etwa 58—59 kg Chlorkalk von 90° (französisch) oder 16.6 kg flüssiges Chlor. An Schwefelsäure gehen auf 1000 kg Rohbaumwolle 66 kg von 50° Bé verloren. Auf 1 Tonne der behandelten Baumwolle sind je nach der Güte der Kohle 1,5—2,2 Tonnen an letzterer erforderlich. K.

Die in Deutschland patentierten Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen (außer Leim).

Von Dr. S. Halen. (Schluß)

Klebstoffe aus Kasein, Albumin usw.

Kandiszucker, Kuhmilch und Natronwasserglas enthält das Klebmittel M. Straßers in Niederschönhausen b. Berlin (D. R. P. Nr. 37074). Es ist in kaltem und warmem Wasser leicht löslich, von angenehmem, süßlichen Geschmack und billiger als Gummi arabicum, das es zu ersetzen vermag.

Einen Klebstoff, besonders zum Aneinanderleimen von Holz gewinnt R Pick in Wien durch Lösen von Kasein in Kalk und Versetzen des erhaltenen Kaseinkitts mit Wasserglas (D. R. P. Nr. 60156).

E. Rauppach und L. Bergel in Zauchtel (Mähren) leimen mittels Kaseinleims in der Weise, daß sie die zu vereinigenden Flächen mit ammoniakalischem Kaseinleim bestreichen, trocknen lassen, hierauf mit Kalkbrei oder Kalkmilch überstreichen und sodann aneinander pressen (D. R. P. Nr. 66202).

Zwecks Herstellung eines zum Zusammenleimen von Holz geeigneten Kasein-Kitts erhitzt A. Wenck in Magdeburg das schwach alkalisch gemachte Kasein längere Zeit auf 60° C und mengt alsdann Kalk und Wasserglas zu und fügt schließlich geringe Mengen (1 Prozent) gerbstoffhaltige Stoffe [Gallussäure, Katechu, Eichengerbsäure] hinzu (D. R. P. Nr. 116355 vom 19. Oktober 1899).

F. Jeromin in Berlin gewinnt ein Kaseinklebmittel dadurch, daß er das Kasein mittels Kalkwasser zum Aufquellen bringt (D. R. P. Nr. 154289 vom 27. Juni 1901).

Ferner vermischt A. Bernstein in Berlin eine alkalische Kaseinlösung mit Kalzium-, Barium- oder Magnesiumchlorid und Wasserglas. Der eingetrocknete Klebstoff bildet einen festen und undurchsichtigen Körper, der ähnlich wie Leim in kaltem Wasser quillt und in warmem Wasser löslich ist (D. R. P. Nr. 190658 vom 24. September 1905).

Kaseinleim erzeugen A. Bernstein und Dr. A. Bernstein in Chemnitz dadurch, daß sie Kasein zuerst mit freier Harzsäure oder viel freie Harzsäure enthaltenden Harzen in heißem Wasser unter Rühren behandeln. Hierauf wird die schleimige Masse mittels Alkali in den Zustand einer kolloidalen Lösung übergeführt (D. R. P. Nr. 270200 vom 29. Januar 1913).

Kasein wird durch Kochen mit Rizinus- und Leinöl, Alaun, Kandiszucker und Dextrin in ein verdicktes Produkt übergeführt, die Masse ein zweites Mal bis zur Bildung eines homogenen Breis gekocht und endlich Wasserglas zugefügt (J. Großpietsch in Breslau, D. R. P. Nr. 132895 vom 3. Mai 1901).

Magermilch der Milchsäuregärung unterworfen und nach Erreichung eines Säuregehalts, der 3,6 1/1 Normal-Natronlauge auf 100 ccm Milch entspricht, mit Lab versetzt, ergibt einen zur Herstellung von Glanz- und Buntpapier, zum Leimen von Papier und Pappen, sowie zum Appretieren von Leder und Geweben geeigneten Klebstoff (D. R P. Nr. 327123 vom 22 August 1915 [Unionspriorität vom 31. März 1915], Società di Esportazione Polenghi-Lombardo in Codogno und Dr. E. Soncini in Mailand).

Ferner verflüssigte Dr. F. Supf in New-York organische Kolloide (Kasein, Dextrin, Stärke, Agar-Agar, Leim, Gelatine) durch Behandeln in wässeriger Lösung mit Salzen organischer Sulfosäuren [naphthalinsulfosaures Natrium] (D. R. P. Nr. 212346 vom 26. August 1908).

Auch die Brauereiabfälle z. B. Hefe, Kühlschifftrüb usw. sind zur Klebstoffherstellung herangezogen worden. Dr. H. Küchle in Darmstadt versetzt sie mit schwefliger Säure oder Bisulfit, Phenol, Borsäure, Superoxyden u. ä., die die Gärung unterbrechen Hierauf erwärmt er und konzentriert sie unter gleichzeitiger Abdestillation des Alkohols (D. R P. Nr. 264291 vom 12. Juni 1912) Man kann vor, während oder nach der Konzentrierung Melasse zusetzen (D. R. P. Nr. 297186 vom 15. September 1915).

Aus frischer oder konservierter, eventuell mit Alkalien vermischter Hefe, die auch mit anderen Klebmitteln versetzt sein kann, besteht das C. Beyer in Köln-Bayenthal geschützte Klebemittel (D. R. P. Nr. 224443 vom 1. September 1909).

Küchle hat ferner das Gemisch von Hefe und Melasse oder einem anderen konzentrierten, zuckerhaltigen Stoffen vor oder während dem Eindicken im Vakuum in saurem, neutralen oder alkalischen Zustande vergären lassen (D. R. P. Nr. 308754 vom 16. Februar 1917).

Aus in alkalischem Spiritus gelöstem Linoxyn besteht das Klebmittel zum Befestigen von Linoleum u. dgl. auf Fußböden von Otto Korsack in Düsseldorf (D. R. P. Nr. 265055 vom 20. August 1912).

Wässerige, zu haltbaren Klebmitteln geeignete Eiweiß- und Glutinkörperlösungen entstehen, wenn diese Stoffe mit mindestens 10 Prozent ihres Gewichts Resorzin erhitzt und dann mit Alkohol geklärt werden (C. Beyer in Köln a. Rh. und F. Savels in Köln-Frechen, D. R. P. Nr. 286099 vom 3. Mai 1914).

Aus Kleber erzielt Dr. E. Donath in Leipzig einen wertvollen Klebstoff, indem er auf ersteren in der Kälte gasförmige schweflige Säure einwirken läßt (D. R. P. Nr. 172610 vom 8. März 1905).

Für die Schuhindustrie als Klebstoff brauchbar ist das Produkt, das durch Lösen von Blutalbumin in etwa 70 Teilen Wasser unter Zusatz eines Desinfektionsmittels (β-Naphthol) erhalten wird (Dr. A. Kann in



Wien, D. R. P. Nr. 326457 vom 20. Februar 1916 [Unionspriorität: 6. Mai 1915]).

Durch Erhitzen von Hornsubstanz im Autoklaven auf über 200° liegende Temperaturen längere Zeit hindurch gewinnt F. Schmidt in Würzburg einen Leim (D. R. P. Nr. 321382 vom 4. Dezember 1917).

Dr. A. Mitscherlich in Freiburg i. B. mischt Gerbleim mit Wasserglas und erhielt einen brauchbaren Papierleim (D. R. P. Nr. 314652 vom 22. September 1915).

Klebstoffe aus Wasserglas.

Aus konzentrierter Wasserglaslösung, Talkum, Kreide, Natronlauge und eventuell Borax gewinnen M. Baum und C. Gumpricht in Breslau ein flüssiges, haltbares Klebmittel (D. R. P. Nr. 109666).

M. Sarason geb. Elkan in Berlin bekam das Verfahren, Klebstoffe aus Wasserglas, Zellstofflauge usw. mit einem geringen Zusatz von Süßholzextrakt bezw. Glyzyrrhizin zu versehen durch Patent Nr. 316080 vom 2. Juli 1918 geschützt.

Die Klebekraft von Alkalisilikatlösungen (Wasserglas) will Dr. W. Dahse in Berlin mit Lösungen wasserlöslicher Zink- oder Kadmiumsalze erhöhen (D. R. P. Nr. 318516 vom 23. August 1918).

Durch Auflösen von Papier in Natronwasserglas und eventuellen Zusatz eines saugfähigen Pulvers, z. B. feingepulverte Kreide, erzeugt die Wilhelm König Chemische Fabrik in Weil im Dorf einen Kaltleim (D. R. P. Nr. 335918 vom 3. Juni 1919.

Klebstoffe aus verschiedenen bisher nicht angeführten Stoffen.

Flüssig oder durch Wärme leicht zu verflüssigen ist der Klebstoff, den man erhält, wenn man einer Formaldehydleimlösung vor dem Erstarren flüchtige Säuren (Essig-, Salz-, Salpetersäure) zumischt (Dr. D. Morck in Wiesbaden, D. R. P. Nr. 131494 vom 16. August 1900).

Ein Klebmittel zum Verlegen von Linoleum stellt H. Jäger in Meißen aus Teeraspbalt, Harz und Schweröl her (D. R. P. Nr. 140198 vom 3. Dezember 1901).

Dem gleichen Zwecke dient das von F. Suter in Berlin erfundene Klebmittel, das aus Melasse, dem Asphaltdestillat Primol, Harzen und Alkohol hergestellt wird (D. R. P. Nr. 155046 vom 23. Juli 1903).

Zum Aufkleben von Lederschutzreifen auf Gummireifen ist das nach dem Vorschlage der Gesellschaft Le Pneu-Cuir Samson Allemand in Paris aus Kautschuk(lösung) und pulverförmigem Trioxymethylen bestehende Klebmittel bestimmt (D. R. P. Nr. 170933 vom 31. Januar 1905).

Zum Befestigen von Borten, Besätzen u. dgl. auf Kleiderstoffen schlägt F. Bramberger in Charlottenburg Guttaperchapapier vor, das auf einer Seite nacheinander mit einem Gemisch von Chloroform und Glyzerin, einer Klebmasse aus gelöstem Kautschuk und endlich Terpentinöl behandelt worden ist (D. R. P. Nr. 278427 vom 5. November 1913).

Einen Leimersatz erzeugt A. Plözer in Hamburg aus Leinöl in folgender Weise. Er verkocht zunächst das Leinöl oder ein anderes verseifbares Oel mit Zinkoxyd zu einer klebrigen Masse (Zinkoleat), macht diese durch Alkali und eventuell Harz wasserlöslich und gibt endlich einen Amidulinzusatz hinzu (D. R. P. Nr. 194726 vom 2. Mai 1906).

Aus Gummi arabicum (50 Teile), Weizenmehl (5 Teile), Tragantgummi (2 Teile), Dextrin (25 Teile), Zucker (15 Teile) und Magnesiumsulfat (3 Teile) in fein gepulvertem Zustande erhält man nach der Erfindung von Franz Beckmann in Warschau pulverförmige Bindemittel für Maler- und Buchbinderzwecke, die auch auf Metall, Glas und Blech haften (D. R. P. Nr. 219651 vom 5. Juli 1908). Weiterhin verwendete Beckmann den Tragantgummi im Verhältnis zum Härtegrad des anzuwendenden Gummi arabicum derart, daß er weicheren Gummisorten eine größere Menge Tragantgummi (bis zu 10 Teilen) zusetzte. Eventuell wurde das Weizenmehl durch Buchenweizenmehl ersetzt (D. R. P. Nr. 223709 vom 14. Oktober 1908).

Zelluloidlösung in Azeton empfiehlt Dr. F. Rampichini in Rom als Klebmittel für faserige und poröse Stoffe, nachdem er ihr einen Gummiazetonextrakt zugesetzt hat. Mit Hilfe des so erhaltenen Klebstoffes ist es möglich, Transmissionslederriemen und Lederschuhe ohne Nahtherzustellen (D. R. P. Nr. 253984 vom 21. Februar 1911.)

Zelluloidhaltig ist ferner das von Helmerich Carls in Berlin und Karl Louis Ebert in Dresden zum Etikettieren von Wachstuch für Buchbindereizwecke vorgeschlagene Klebmittel. Es besteht aus Zelluloid, Harzstoffen, Essigsäure, Alkohol und eventuell Rizinusöl (D. R. P. Nr. 254193 vom 20. Mai 1911).

Oxalsäure oder eine andere feste organische Säure (Zitronensäure und Weinsäure) setzt die „Ago" Lederkitt-Industrie-Gesellschaft m. b. H. in Triest Zelluloidazetonlösungen zu, um diese leichtflüssig zu machen (D. R. P. Nr. 276661 vom 16. Februar 1912).

Um die Klebkraft von Harzlösungen zu erhöhen, setzt ihnen die Firma Gebrüder Schubert in Berlin geringe Mengen eines flüssigen Esters einer aromatischen Säure (Benzoesäureäthylester) zu (D. R. P. Nr. 257889 vom 25. Januar 1912).

Zur Herstellung von Schuhwerk aller Art aus Lederteilen verwendet A. Matthes in Erfurt eine Lösung von Kolophonium in Salmiakgeist und Benzin (D. R. P. Nr. 266468 vom 29. Mai 1912).

Der Holzleim der Ferdinand Sichel, Chemischen Fabrik „Limmer" in Hannover-Linden und Dr. Ernst Stern in Hannover (D. R. P. Nr. 319012 vom 29. April 1914) besteht aus den Xanthogensäurenverbindungen durch Hydrolyse oder Oxydation schwach abgebauter Kohlehydrate, insbesondere der auf diese Weise abgebauten Stärke und Zellulose.

G. Hildenbrandt in Hamburg fand, daß beim Erhitzen von Zellulosexanthogenat, Stärke, Dextrinarten oder Hefe mit genügenden Mengen der Alkalisalze ein- oder mehrwertiger Phenole, am besten in Gegenwart freien Alkalis ein sehr wirksamer, den Holzleim völlig ersetzender Klebstoff entsteht. Dieses Produkt kann man auch noch mit Wasserglas mischen (D. R. P. Nr. 311557 vom 13. Dezember 1916).

Durch Kondensation von Dizyandiamid mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht ein Produkt, das für die verschiedensten Zwecke als Klebstoff Verwendung finden kann (Dr. H. Wallasch in Schlebusch-Manfort b. Köln a. Rh., D. R. P. Nr. 323665 vom 20. April 1919). Man kann auch andere Kondensationsmittel anwenden oder endlich auch ohne solche Mittel überhaupt zur Erzielung des gleichen Erfolges vorgehen (D. R. P. Nr. 325647 vom 22. Mai 1919).

Zum Verkleben geformter Gebilde aus Zellulosederivaten miteinander oder anderen Stoffen oder Gegenständen empfehlen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen b. Köln a. Rh. die Adipinsäureester oder ihre Derivate (D. R. P. Nr. 317412 vom 26. Oktober 1917).

Ferner sollen auch Ester oder Aether von Phenolen oder Naphtholen zum Verkleben von Körpern aus Zellulosederivaten nach Vorschlag der letztgenannten Firma geeignet sein (D. R. P. Nr. 322648 vom 21. April 1917).

In Wasser aufgequollene, fein verteilte Braunkohle wird nach Herm. S. Gerdes in Bremen durch Einwirkenlassen von Alkalilauge in Klebstoff umgewandelt (D. R. P. Nr. 324928 vom 27. März 1918).



Referate.

Dr. Lüdecke, Terpentinöl oder Terpentinölersatz? (Seifensieder-Zeitung, Beiblatt: Der Chem.-techn. Fabrikant Nr. 17, S. 339.)
Autor will die Aufmerksamkeit aller Interessenten auf die neuen höher hydrierten Naphthaline, insbesondere das Dekalin (Dekahydronaphthalin) hinlenken, welches durch das im Vergleich zu dem bereits länger bekannten Tetralin niedrigere spezifische Gewicht (0,890/3), die tiefer liegenden Siedegrenzen (183—195°) und den milden kampferähnlichen Eigengeruch für Schuhcremes und Bohnermassen vorzuziehen ist, zumal es in größeren Mengen mitverwendet werden kann und in seiner chemischen Zusammensetzung vollen Benzincharakter besitzt, im Gegensatz zu Tetralin, das in vielen Eigenschaften den aromatischen Kohlenwasserstoffen näher steht. Der besondere Vorzug des Dekalins besteht, wie beim Tetralin, ganz abgesehen vom Preise, darin, daß es überaus gleichmäßig innerhalb eng zusammenliegender Siedegrenzen völlig restlos verdunstet, dem zu schnellen Verdunstungsbestreben leichter flüchtiger Verdünnungsmittel in einem Gemisch entgegenwirkt, die Austrocknungsgefahr hierdurch verringert und trotz der langsameren Verdunstung selbst bei alleiniger Anwendung den Glanz im Vergleich mit derselben, aber lediglich mit Terpentinöl verdünnten Wachsgrundlage nicht beeinträchtigt und die Haltbarkeit, Lagerfähigkeit und Temperaturbeständigkeit der Creme wesentlich erhöht.

Als Nachteil der hydrierten Naphthaline ist zu verbuchen, daß diese unbestritten nicht so angenehm riechen wie reines Terpentinöl, an dessen Eigenartigkeit man sich im Laufe der Jahre gewöhnt hat. Die bisherigen Versuche zur völligen Desodorisierung der hydrierten Naphthaline, welche gerade in der letzten Zeit ganz erheblich gefördert wurden, sind noch nicht abgeschlossen.

Zur Zeit wird neben dem Tetralin nur das oben erwähnte Dekalin in größerem Maßstabe hergestellt und in den Handel gebracht. Da, wie bereits angedeutet, einer umfangreichen Anwendung des Dekalins an Stelle von reinem Terpentinöl mit Rücksicht auf den im Vergleich zu Terpentinöl zu stark hervordringenden Geruch nur eine beschränkte Anwendung möglich ist, die jedoch keineswegs auch wegen der etwas höheren Siedegrenzen erforderlich wäre, so kommen vorerst, d. h. so lange dem Dekalingeruch nicht ein größerer Teil seiner Aufdringlichkeit genommen ist, nur Mischungen mit Schwerbenzinen oder Schwerbenzolen in Frage. Daß diese an sich möglichst geruchschwach sein müssen, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, immerhin kommt auch hier die besonders günstige Eigenschaft des Dekalins zur Geltung, daß dieses jeden besonders charakteristischen Eigengeruch, wie z. B. den Petroleumgeruch des Benzins, in vorteilhafter Weise abzulenken und auch dauernd zu decken vermag, so daß, da auch der Dekalingeruch selbst hierdurch gemildert wird, vielfach durch ihre Undefinierbarkeit und Milde Geruchskombinationen geschaffen werden können, die dann durch Zusatz geringer Mengen gut raffinierten Kienöls oder aber des etwas süßlich riechenden spanischen oder französischen Terpentinöles selbst einen merkbaren Geruch nach Terpentinöl annehmen. Ein ganz besonderer Vorzug der hydrierten Naphthaline besteht aber darin, daß diese in Mischung mit niedrigsiedenden Verdünnungsmitteln die unteren Siedegrenzen hinaufziehen, während die höheren hinabgedrückt werden, eine Erscheinung, welche bei allen hochsiedenden flüchtigen Oelen mehr oder weniger stark auftritt und in der Praxis als Grundlage für alle vorzunehmenden Verdünnungsmittel-Gemische zu dienen hat. In dieser Beziehung stehen die hydrierten Naphthaline dem am stärksten siedepunkterhöhend wirkenden Terpentinöl am nächsten.

Die Siedegrenzen kommen, je höher der Dekalinzusatz ist, einander immer näher. Diese Mischungen mit dem schweren Ersatz kommen mit ihrem ganzen Verhalten dem reinen Terpentinöl am nächsten. Ein Unterschied in der Verarbeitung auf Schuhcremes und Bohnermassen im Glanzeffekt ist nicht mehr wahrzunehmen. Ein Auftrag einer hiermit gefertigten Schuhcreme zieht gerade so gut in das Leder ein und trocknet gerade so schnell wie dies bei einer nur mit Terpentinöl gefertigten Creme der Fall ist. Dieser gegenüber besitzt aber eine dekalinhaltige Creme den nicht hoch genug zu veranschlagenden Vorteil, daß diese gerade infolge ihres fettigeren Charakters und ihrer besseren Bindung bei weitem nicht so schnell austrocknet wie eine reine Terpentinware. Das gefürchtete „Klappern“ in den Dosen tritt bei einer Dekalin-Ware bei gleich strammem Dosenschluß erst viel später ein, während die bessere Bindung und dadurch bewirkte homogenere Beschaffenheit der Dekalinware die bei reiner Terpentinware so oft zu beobachtende Rissebildung verhindert.

Ganz ähnlich wie Dekalin verhält sich auch Tetralin, nur kann man von diesem, wenn eine gleich schnell hervortretende Glanzwirkung verlangt wird, mit Rücksicht auf die höheren Siedegrenzen nicht so viel verwenden.

Aus der Kampferindustrie. Nach einer im „Journal of Commerce“ veröffentlichten Meldung haben die japanischen Zelluloidfabrikanten eine Eingabe an die japanische Monopolverwaltung gerichtet, in der sie um Einschränkung der Kampferausfuhr bitten, damit der heimischen Zelluloidindustrie mehr Rohmaterial zugeführt werden könne. Die starke Ausfuhr von Kampfer habe nicht nur eine ungenügende Versorgung der einheimischen Verbraucher, sondern auch eine derartige Verteuerung zur Folge gehabt, daß die Konkurrenzfähigkeit der japanischen Zelluloidindustrie in Frage gestellt sei. Letztere war während des Krieges sehr stark am Welthandel beteiligt, jedoch beschränkte sie sich im allgemeinen auf die billigeren Zelluloidprodukte, während die wertvolleren hauptsächlich von Deutschland und Amerika geliefert wurden. Man nimmt an, daß die oben erwähnte Eingabe die Absicht der Produzenten, sich auch am Wettbewerb in den besseren Qualitäten zu beteiligen, ermöglichen soll. Inwieweit die Eingabe von Erfolg begleitet sein wird, läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben. Die Nachrichten hierüber widersprechen sich. Die ganze Meldung ist geeignet, die Furcht der Japaner vor der Konkurrenz des synthetischen Kampfers, an dessen Herstellung Deutschland in erster Linie beteiligt ist, klarzulegen.
(Die chem. Industrie.)

Bücher-Besprechungen.

Die natürlichen und künstlichen Asphalte, ihre Gewinnung, Verwendung, Zusammensetzung und Untersuchung, herausgegeben unter Mitwirkung von Professor H. Burchartz und Professor G. Dalén, ständigen Mitarbeitern des Materialprüfungsamtes von Professor Dr. **I. Marcusson.** — Mit 36 Figuren und 55 Tabellen. Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig, 1921. — Preis geheftet Mk. 26.—, gebunden Mk. 34.—.

Im Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde wurden neuerdings geeignete Verfahren zur Unterscheidung der einzelnen Asphaltarten ausgebildet, auf Grund deren es nunmehr möglich ist, Natur- und Kunstasphalte selbst in Mischungen nebeneinander nachzuweisen, zum Teil sogar quantitativ zu bestimmen. — Ferner wurden durch Zusammenwirken des Materialprüfungsamtes mit der Vereinigung der technischen Oberbeamten deutscher Städte, des Vereines zur Wahrung der Asphaltindustrie in Deutschland sowie der Teerproduktenvereinigung die deutschen Asphaltnormen, d. h. die Anforderungen festgelegt, welche an die verschiedenartigen Asphaltprodukte zu stellen sind; hierdurch wurde die Herstellung erstklassiger Fabrikate sehr gefördert. — Nötig war aber für eine planmäßige Veredelung der einheimischen Kunstasphalte die Erforschung des chemischen Aufbaues der Natur- und Kunstasphalte.

Das vorliegende Buch des bekannten Spezialisten behandelt zunächst die natürlichen Asphalte (Vorkommen und Einteilung, Gewinnung, Entstehung, Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten, Verwendung), sodann die künstlichen Asphalte (Erdölrückstände, Steinkohlenteer und -pech, Braunkohlen- und Schieferteerpech, Oelgasteer, Wassergasteer, Fettdestillationsrückstände, Holzteer und Holzteerpech), woran sich eine Uebersichts-Tabelle über natürliche und künstliche Bitumina schließt. Der folgende Abschnitt behandelt die Untersuchung der natürlichen und künstlichen Asphalte (physikalische und chemische Methoden). Im zweiten Teil des Buches werden die technischen Erzeugnisse der Asphaltindustrie einzeln abgehandelt, nämlich Stampfasphalt, Gußasphalt (Asphaltmastix und Goudron), Walzasphalt, Teermakadam, Asphaltkitte, Asphaltklebemassen, Asphaltemulsionen, Dachpappen, Asphaltisolierplatten, Anstrichmittel und Lacke, elektrotechnische Isoliermaterialien, Kautschukersatz, Reproduktionstechnik. Bei jedem einzelnen Material wird auf Herstellung und Untersuchung genau eingegangen. Der gesamte Stoff wurde nach kritischer Sichtung in knapper, übersichtlicher Form dargestellt, bei den analytischen Abschnitten sind tunlichst nur diejenigeu Verfahren beschrieben, welche sich bei längerer Erprobung bewährt haben. Den Schluß bildet eine Patent-Uebersicht von E. J. Fischer. (s. Kunststoffe 1920, Nr. 3 u. 4.) Das ausgezeichnete Werk ist sicher für die ganze Asphalt-Industrie von der größten Bedeutung. —s.

Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette in wirtschaftlicher, physiologischer und technischer Beziehung von Dr. **H. Heinrich Franck,** Privatdozent an der technischen Hochschule in Karlsruhe. (Heft 54 der „Sammlung Vieweg“, Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik.) Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig, 1921. Preis geheftet Mk. 6.40 und Teuerungszuschlag.

Die vorliegende Arbeit stellt den Versuch dar, die Nährstoffbilanz des deutschen Volkes, soweit es sich um Speisefette handelt, zu erweitern durch die Heranziehung minderwertigen, an sich zur Nahrung nicht geeigneten Rohmaterials, das durch Veredlung und Aufbereitung in einen genußfähigen Zustand übergeführt wird. Im ersten, wirtschaftlichen Teil, bespricht Verfasser den Friedensbedarf Deutschlands an Oelen und Fetten, die Absenkung des Bedarfs in der Kriegszeit, die Steigerung der Eigenproduktion in der Kriegszeit und die wirtschaftliche Bedeutung der „Speiseester“; das letztere Kapitel (S. 31—45) betrachtet die ersten Bemühungen zur technischen Fettsynthese. — Im zweiten, physiologischen Teil, wird zunächst Theoretisches aus der Lehre von der Fettresorption mitgeteilt, daran schließen sich eigene Ausnutzungsversuche mit Aethyl- und Glykolestern, vergleichende Verseifungsgeschwindigkeit sowie Massenversuche mit „Estermargarine“. — Der dritte, technische Teil, behandelt die Veresterung von Fettsäuren mit Aethylalkohol (Veresterungsbedingungen, Apparatur, Alkoholregeneration), Veresterung von Neutralfetten mit Aethylalkohol, Raffination, Härtung, Margarineherstellung, Veresterung von Fettsäuren mit Glykol.

Zum Schluß seiner hochinteressanten und sehr verdienstvollen Arbeit äußert sich Autor über die Aussichten der technischen Fett-



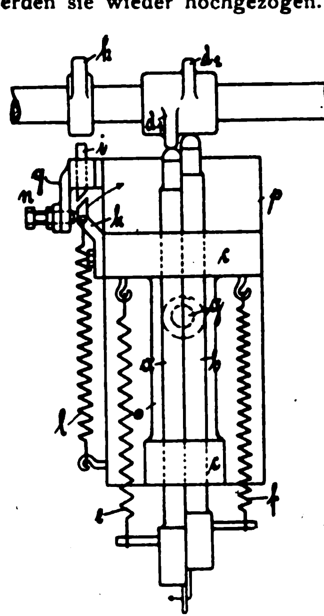
synthese für die Zukunft. Er hält die Tatsache, daß man Fettsäure-Aethylester oder -glykolester als Speisefett benutzen kann, für erwiesen, betrachtet es aber für zweifelhaft, ob die Fettsynthese der Zukunft hier anknüpfen wird oder ein anderer Weg zum Ziele führt; als sicher erklärt es aber der Verfasser, daß die Rohstoffknappheit der kommenden deutschen Volkswirtschaft genau so in die Ernährungswirtschaft ausstrahlen wird, wie sie es im Kriege getan hat.

Die Arbeit vereinigt in seltenem Maße chemisch-wissenschaftliche, wirtschaftliche und technische Dinge und kann ganz besonders empfohlen werden. —s.

Patent-Bericht.

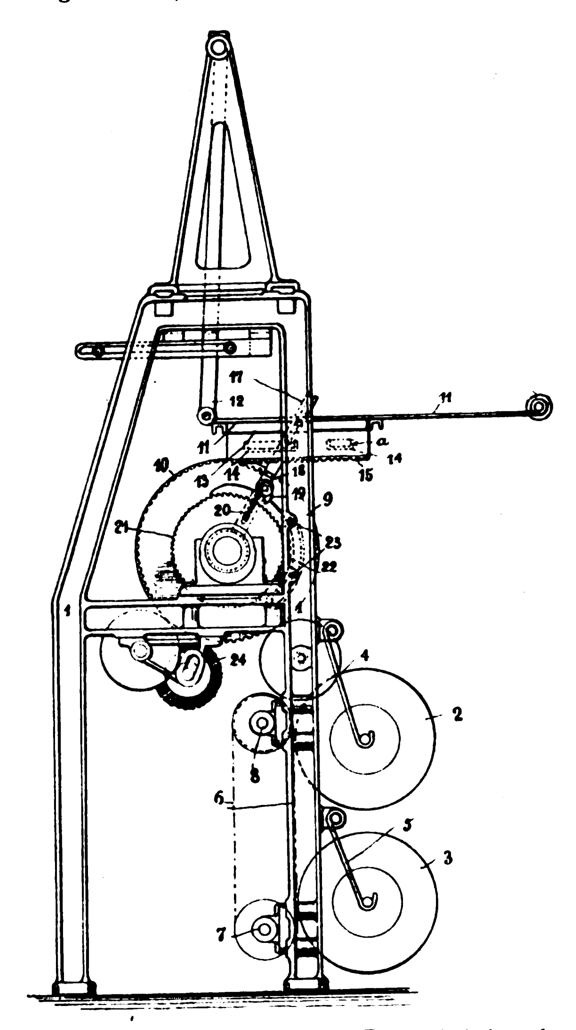
Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 331 877 vom 21. Januar 1920. Fritz Huck in Crefeld. Kammschneidemaschine. Die beiden Stößel a und b sind in einem Support geführt und werden durch Daumen d^1 und d^2 abwechselnd heruntergedrückt. Durch Federn e und f werden sie wieder hochgezogen. Der Support bildet mit den Wangen c und dem Schilde o einen U-förmigen Körper, der so am Maschinenständer p angeordnet ist, daß er um den Bolzen g chwingen kann. Bei der Ausführung der feinen Verzahnung schneidet immer ein Stößel in vollkommen senkrechter Stellung, beispielsweise der Stößel a. Bei dem nächstfolgenden Schnitte des Stößels b schwingt der Support c, o etwas in der Pfeilrichtung herum. Dies wird bewirkt durch den Daumen h, welcher die Gleitschiene i herunterdrückt. Diese drückt wiederum mit ihrer unteren abgeschrägten Fläche auf die schräge Fläche des an dem Support angeschraubten Anschlags k. Hierdurch wird der Support mit beiden Stößeln etwas um den Bolzen g gedreht, so daß der Schnitt des Stößels b in den Schnitt des Stößels a eingreift. Nach beendigtem Schnitt des Stößels b wird die Gleitschiene i durch eine in der Darstellung nicht eingezeichnete Feder heraufgezogen, während der Support durch eine starke Feder l, welche mit ihrem unteren Ende an einem, in den Anschlag k eingeschraubten Stift m befestigt ist, in seine Vertikallage zurückgezogen wird, wobei der Anschlag k gegen den Zapfen einer Stellschraube n anschlägt, die in einem Arm q des festen Maschinengestelles gelagert ist. Die Schwingung des Supports und damit der Schnitt kann mit Hilfe der Stellschraube eingestellt werden. H.



D. R. P. Nr. 332 974 vom 21. Februar 1919. Aktiengesellschaft Metzeler & Co. in München. Verfahren zum Trocknen von Rohgummi mit Hilfe indifferenter Gase. Die Erfindung besteht in der ohne chemische Schädigung des Trockengutes durchgeführten Trocknung des Gummis durch Rauchgase, deren Benutzung zum Koagulieren von Gummimilch an sich bekannt ist. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man zum Trocknen des Rohgummis die Abzugsgase von Feuerungen als Trockenmittel verwendet, welche gereinigt, d. h. insbesondere von Flugasche, Ruß und schwefligen Säuren befreit und je nach Bedarf gekühlt oder erhitzt werden. Rohgummi ist der typische Vertreter jener Kolloide, die nicht nur durch physikalische, thermische, chemische Einwirkung, sondern allein schon durch Zeitwirkung in Form von Alterskurven einer beständigen Aenderung unterworfen sind. Bei dieser starken Instabilität ist es überraschend, daß Rauchgase, die gegenüber Stahl, Fleischwaren usw. chemisch wirksam sind, dem Rohgummi gegenüber sich als inerte Gase verhalten, zumal die Adsorptionsfähigkeit und Reaktionsfähigkeit des Rohgummis gegenüber Gasen bekannt ist. Die Abgase von Feuerungen entweichen gewöhnlich, nachdem sie den Economiser passiert haben, mit einer Temperatur von 130 bis 145° C durch den Kamin in die Luft. Bei Ausübung des neuen Verfahrens werden sie hinter dem Economiser mittels Saugvorrichtungen, wie Pumpen, Ventilatoren usw. aus dem Fuchs oder Kamin abgezogen und durch Filter und sonstige bekannte Mittel gereinigt (d. h. insbesondere von Flugasche, Ruß und schwefliger Säure befreit), den Trockenkammern zugeführt, in welchen sich der naße Rohgummi befindet. Diese Heizgase können, wenn es nötig ist, mittels entsprechender Kühlvorrichtungen auf bestimmte Temperaturen abgekühlt oder auch durch Heizungen noch höher erhitzt zur Anwendung gelangen, ohne daß die eingangs erwähnten Mißstände eintreten. Insbesondere ist der Nachteil der Kostspieligkeit nach diesem Verfahren überwunden; dasselbe ist im Gegensatz zu allen anderen Trockenverfahren wohl das billigste, da es sich um die Ausnutzung einer sonst verlorengehenden Kraftquelle handelt. H.

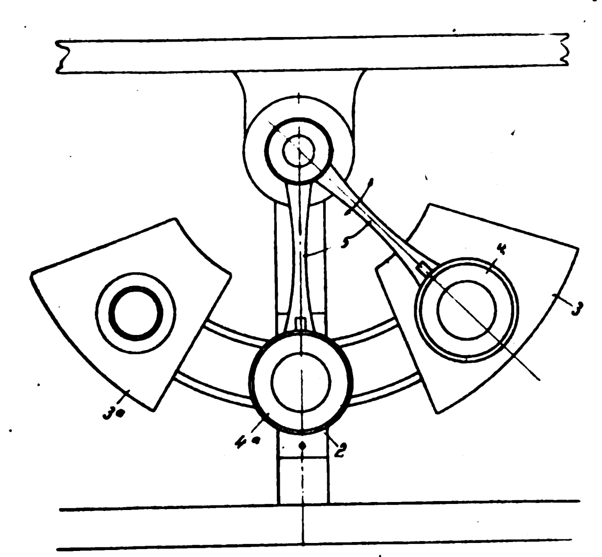
D. R. P. Nr. 336 363 vom 30. Januar 1920. Deutsche Kabelwerke A.-G. in Berlin. Vorrichtung zum Schneiden von Schweißblättern. In einem Bock 1 sind die Gummiplatten auf zwei Walzen 2 und 3 mit Hilfe der Halter 4 und 5 elastisch gelagert, so daß sie sich mit geringem Druck an das endlose Band 6, das zwischen den Walzen 7 und 8 gespannt ist, anlegen. Die Gummiplatten laufen dann über die Walze 9, die mit Hohlwellen zum Einführen von Heizschlangen versehen ist. Diese Walze 9 ist an der Seite mit einem Zahnrad 10 versehen. Oberhalb der Walze ist die Schneidevorrichtung vorgesehen. Diese besteht aus einem lösbaren Druckhebel 11, der an dem beweglichen Hebel 12 drehbar befestigt ist. Dieser Druckhebel trägt den Messerrahmen 13, der mit den auswechselbaren Messerplatten 14 zum Ausschneiden der Schweißblätter versehen ist. Der Messerrahmen besitzt an der Seite eine Zahnstange 15, die in das Zahnrad 10 eingreift. Durch Bewegung des Druckhebels 11 wird durch die Zahnstange 15 die Walze 9 gedreht und durch Herunterdrücken dieses Hebels gleichzeitig das Material ausgeschnitten, und zwar nach Belieben zuerst die konkave



oder konvexe Seite des Schweißblattes. Durch Anheben des Druckhebels wird dann die Schneidevorrichtung wieder zurückgeführt und der Schneidevorgang beginnt von neuem. Anschlagleisten mit verstellbaren Bolzen dienen zur Begrenzung der Bewegung der Schneidevorrichtung. Ein Mitnehmerhebel 17, der mit Hilfe eines Bolzens durch die Schneidevorrichtung geführt wird, besitzt einen beweglichen Schlitten 18 mit Gleitrolle und Sperrklinke 19, der mit Hilfe der Schraubenfeder 20 elastisch gelagert ist. Auf der Achse der Walze 9 befindet sich ein Sperrad 21 mit Zahnteilung, und weiter ist eine mit Hilfe der Bolzen 23 verstellbare Nase 22 vorgesehen. Bei der Bewegung der Schneidevorrichtung läuft der Mitnehmerhebel über die Nase und über das Sperrad. Beim Zurücknehmen der Schneidevorrichtung zum neuen Schnitt klinkt jetzt die Sperrklinke 19 in das Sperrad 21 ein und nimmt die Walze mit, bis die Sperrklinke durch die Nase 22 ausgehoben wird. Durch das Zahnrad 10 wird weiter durch Zahnradübertragung eine rotierende Bürste 24 angetrieben, die zum Reinigen der Walze dient. Das Zahnrad 10 steht weiter durch Zahnradübertragung in Verbindung mit dem endlosen Band 6, wodurch die Bewegung der Walzen 2 und 3 erzielt wird. H.

D. R. P. Nr. 336 426 vom 16. Juli 1914. Georg Philipp in Neukölln. Maschine zum Herstellen von Hohlkörpern aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. In dem dargestellten Ausführungsbeispiele sind auf einem Kreissegment eine Preßform 2 und zwei Wärmvorrichtungen 3, 3a angeordnet. Ueber diesem Segment schwingen die von Armen 5 getragenen Widerlager 4, 4a in der Richtung der Pfeile hin und her. Die Preßform 2 besteht aus einer Platte mit einer der Umfangsgestalt der herzustellenden Gegenstände entsprechenden mittleren, nach unten erweiterten Oeffnung. Die Form liegt im Maschinengestell fest. Auf ihre

Oberfläche legt sich beim Pressen jeweils eines der Widerlager 4, 4a, die in der Mitte eine genau dem oberen Teil der Oeffnung 6 entsprechende Oeffnung haben und ein einstellbares Stanzmesser tragen, durch das die Werkstücke aus einem Stoffband o. dgl. ausgeschnitten werden. Das Ausschneiden der Werkstücke aus dem Stoffband erfolgt auf den Wärmköpfen 3 durch Niederdrücken einer Preßplatte, die zweckmäßig an der Unterseite mit einer Auflage aus Zink versehen ist. Ueber der Form 2 ist der Form- und Preßstempel ge-



lagert, der an einer Spindel befestigt ist und auf der ein Messerhalter drehbar und achsial verschiebbar ist. Der Messerhalter trägt Schneidemesser, die sich auf der kegelförmigen Ringfläche an der oberen Fläche des Stempels führen. Eine Berührung zwischen den Messern und der Führungsfläche ist nur notwendig, wenn die Messer in Tätigkeit treten sollen. Für gewöhnlich werden sie durch eine Feder, die den Messerhalter nach oben drückt, außer Berührung mit der Führungsfläche gehalten. Am oberen Ende trägt der Messerhalter eine Reibrolle, die von außen angetrieben werden kann, um den Messerhalter um die Spindel zu drehen. H.

D. R. P. Nr. 336509 vom 25. März 1920. Josef Schreiber in Köln-Sülz. Plastische Masse zur Reinigung von Gummiwäsche. Gegenstand der Erfindung ist eine Masse zur Reinigung von Gummiwäsche. Die Masse besteht aus einem aus weißem Alabaster, venezianischem Bimsstein, Glyzin (Glykokoll), Pottasche, Seifenstein und Salzsäure hergestellten Stein, dessen Härte so abgestimmt ist, daß er sich beim Abreiben der Gummidauerwäsche abreibt und letztere mattweiß färbt, ohne jedoch die Wäsche anzugreifen oder zu beschädigen. Selbst ganz alte, gelb und schmutzig gewordene Gummiwäsche wird durch Abreiben mittels der Reinigungsmasse wieder blendend weiß und verliert ganz den der Gummiwäsche eigenen unangenehmen Glanz. Die Härte des Steines wird je nach Beschaffenheit der zu seiner Herstellung verwendeten Stoffe dadurch abgestimmt, daß der Zusatz von Salzsäure vermehrt oder verringert wird.

Brit. Patent Nr. 22704 vom 8. Oktober 1913. Philipp Hildebrand in London. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Kautschuk in einem nicht brennbaren Lösungsmittel. Als Lösungsmittel wird Trichloräthylen verwendet. Fr.

Technische Notizen.

Herstellung eines schmiegsamen Bleikitts. Wird Bleiglätte mit Glykol gemischt, so erhält man nach einem von Goldschmidt ausgearbeiteten geschützten Verfahren einen äußerst brauchbaren Bleikitt, welcher sich durch schnelle Bindung und doch bedeutende Schmiegsamkeit auszeichnet. So erhärtet ein aus 75 Prozent Bleiglätte und 25 Prozent Glykol hergestellter Kitt nach 1 bis 2 Stunden. Gegenüber dem bekannten Glyzerinbleiglättekitt hat er also den Vorteil der schnelleren Bindung. Bei Verminderung des Glykolgehaltes kann die Erhärtungsdauer noch verkürzt, also beschleunigt werden. Eine überaus schnelle Bindung beobachtete man bei einer Mischung von 90 Teilen Bleiglätte und 10 Teilen Glykol

Kitt für Holzdecken. Die das schöne Aussehen der Holzdecken ungünstig beeinflussenden Risse werden in einfacher Weise dadurch für immer beseitigt, indem man Papier oder Holzmehl mit dem sogenannten Dekabindemittel vermischt und die Masse mit einem geeigneten Farbmittel auffärbt, worauf man die Fugen oder Risse ausschmieren und nach dem Trocknen des Auftrages die Fläche in gewohnter Weise mit Anstrichen versehen kann. Verwendet man anstatt des Papiermehles Schlämmkreide, so kann man sich auch eine streichfähige Kittpasta herstellen, welche zum Füllen von Poren usw. gut geeignet ist.

Die Patente über Holzkonservierung. In dem Hefte Nr. 8 dieser Zeitschrift bringt Herr Dr. Friedrich Moll eine kurze Abhandlung, betitelt: „Die Patente über Holzkonservierung", welche eine Aeußerung enthält, die ich nicht unwidersprochen lassen kann.

Dr. Moll sagt wörtlich: „Endlich hat die alte Kyanisierung seit einigen Jahren eine wertvolle Abänderung durch die „verbesserte Kyanisierung" gefunden, indem der 0,66 Proz. Sublimatlösung 1 Proz. Fluornatrium zugesetzt wird." Ich kann die Bezeichnung „verbesserte Kyanisierung" bestenfalls nur für Kiefernholz gelten lassen, denn bei dieser Holzart durchdringt das Fluornatrium den ganzen Splint und die äußeren Teile des Splintes werden durch die Sublimatlösung wirksam geschützt. Beim Fichten- und Tannenholz dringt jedoch das Fluornatrium nicht annähernd so tief in das Holz ein, wie das Sublimat und es ist meiner Ansicht nach nicht richtig, in diesem Falle von einem verbesserten Kyan-Verfahren zu sprechen.

Nimmt das Fichten- und Tannenholz bei der normalen Kyanisierung beispielsweise 1 kg Sublimat per Kubikmeter auf, so dürfte es gerechterweise nicht angängig sein, von einer verbesserten Kyanisierung zu sprechen, wenn man zu dieser Sublimataufnahme irgend ein Quantum Fluornatrium oder irgend eines sonstigen Salzes hinzufügt, denn die Verbesserung kann man viel besser erreichen durch eine entsprechende Mehraufnahme an Sublimat. Dieses umsomehr als das Sublimat tiefer in das Fichten- und Tannenholz eindringt, als jedes andere bekannte Salz und noch dazu 4 bis 5 mal wirksamer ist, als das Fluornatrium. Das äußerlich befindliche Fluornatrium läßt sich leichter wieder auswaschen wie die Mehraufnahme an Sublimat.

Wenn man von einem verbesserten Verfahren sprechen will, so wäre es zweifellos viel aufrichtiger und objektiver, sowohl beim Fichten-, als auch beim Kiefern- und Tannenholze von einer „verbesserten Gemisch-Kyanisierung" zu sprechen, als wenn man das Kyanisierverfahren durch die Bezeichnung „verbesserte Kyanisierung" in tendenziöser Weise herabzieht.

Ich bin überzeugt, daß eine solche Absicht im Sinne des Herrn Dr. Moll nicht gelegen war und daß die irreführende Verallgemeinerung vollkommen unbeabsichtigt geschah.

Ing. Willy Kinberg.

Die Patente über Holzkonservierung. Zu meinem Aufsatz unter obigem Titel kritisiert Herr Kinberg meine Erwähnung der verbesserten Kyanisierung und gebraucht dabei auch den Ausdruck, daß das Kyanisier-Verfahren durch diese Bezeichnung in tendenziöser Weise herabgezogen wird. Ich muß dem widersprechen. Das neue Verfahren ist zum Teil unter meiner Mitwirkung, d. h. als Folge meiner Kritiken und Forderungen nach gewissen Verbesserungen, entstanden, also erst waren diese da, dann der Name. Ich weiß nicht, wo Herr Kinberg seine Beobachtungen über die Eindringung von Sublimat gemacht hat. Ich selbst bin durch einen glücklichen Umstand in der Lage gewesen, von mehreren Hundert kiefernen und fichtenen Telegraphenstangen, welche aus bestimmten Gründen um etwa 1 m verkürzt werden mußten (hierzu kommen auch noch etwa 20 Querschnitte von beim Transport oder aus sonstigen Gründen gebrochenen oder genau in der Mitte geschnittenen Masten), Querschnitte zu nehmen. Diese Schnitte verteilen sich auf die alte Kyanisierung, die Mischkyanisierung (0,2 Prozent Sublimat und 0,8 Prozent Fluornatrium) und die verbesserte Kyanisierung (0,667 Prozent Sublimat und 1,0 Prozent Fluornatrium). Die Imprägnierung dieser Hölzer verteilt sich auf das ganze Jahr. Die Querschnitte wurden in der üblichen Weise präpariert und die Eindringungstiefe der Sublimat- bezw. Fluornatrium-Lösung mit Hilfe eines Planimeters genau ausgemessen. Aus diesen Querschnitten ist zu entnehmen, daß die Eindringungstiefe sowohl des Sublimats wie des Fluornatriums in den Grenzen von 0 Grad bis 25 Grad praktisch unabhängig von der Temperatur der Imprägnierlösung ist. Die Eindringungstiefe des Sublimats ist auch nahezu unabhängig von dem Trockenheitszustande des Holzes (in Rissen wird natürlich die Umgrenzung der Risse auch durch die Lösung eingesäumt, aber die mittlere Eindringungstiefe wird dadurch nicht wesentlich geändert). Die mittlere Eindringungstiefe der Sublimatlösung beträgt nach Messungen an rund 200 kiefernen Querschnitten zwischen 5 und 7 mm, die bei Fichte etwa 4 mm. Das Fluornatrium dringt bei Kiefernholz im Mittel 20 bis 30 mm ein. Für Fichte beträgt die Eindringung des Fluornatriums bei den mir bisher vorliegenden Proben 10—15 mm, ist also auch wesentlich tiefer als die des Sublimats. Die Eindringung des Sublimats wird durch die sehr sorgfältigen Beobachtungen von Geh. Baurat Nowotny und Oberbaurat Petritsch in Wien bestätigt.

Woher Herr Kinberg seine Beobachtung hat, daß das Sublimat bei Fichten- und Tannenholz tiefer eindringt, als jedes andere bekannte Salz, weiß ich nicht. Diese Behauptung steht jedenfalls im vollständigen Gegensatz zu allen anderen Beobachtungen. Auch für die Menge der Aufnahme von Sublimat durch Fichten- und Tannenholz finde ich andere, und zwar viel geringere Zahlen als Herr Kinberg. Bei dem normalen Kyanisier-Verfahren nimmt Kiefernholz nach 12jähriger Beobachtung von mir, welche durch die zum Teil noch viel längeren Beobachtungen anderer Fachleute (Novotny) vollständig bestätigt wird, 0,9 kg auf den cbm auf. Bei Fichte rechnet man dagegen mit einer Aufnahme von 0,6 kg. Es ist ja sehr schön zu versuchen, die Wirkung durch Erhöhung der Sublimat-Konzentration zu steigern. Dieser Weg ist aber schon von Kyan selbst als erfolglos erkannt worden. Das liegt daran, daß das Sublimat von der Holzfaser sehr stark absorbiert wird und, ganz gleich, wie stark die Konzentration ist, sich immer nur in den äußeren Schichten ablagert. Beobachtungen an dem Dr. Bub'schen Mischverfahren sowie eigene Beobachtungen und Untersuchungen, welche ich einer früher gegebenen behördlichen Anregung zufolge seit dem Jahre 1909 ausgeführt habe, haben nun gezeigt, daß das Fluornatrium im Gegen-

satz dazu sowohl bei Fichte wie bei Kiefer so weit eindringt wie die Flüssigkeit. Ich muß also in diesem Punkte auf Grund meiner Beobachtungen und derjenigen verschiedener anderer sorgfältiger Untersucher mich in direkten Gegensatz zu Herrn Kinberg stellen. Dieser Befund nun ist es gewesen, welcher mich veranlaßt hat, der deutschen Reichspostverwaltung den Ausbau des von mir als nicht genügend wirksam erklärten Dr. Bub'schen Gemisch-Kyanisier-Verfahrens vorzunehmen, denn in der verschiedenen Eindringungsweise des Fluornatriums und des Sublimats sehe ich den vom Erfinder Dr. Bub zunächst selbst gar nicht erkannten großen Wert dieser Mischung. Die deutsche Reichspostverwaltung hat diese Verhältnisse einer eingehenden Untersuchung unterzogen und hat als Ergebnis derselben die verbesserte Kyanisierung, d. h. die neue Form der Mischkyanisierung mit den genannten Konzentrationen 0,667 Prozent Sublimat und 1,0 Prozent Fluornatrium nunmehr allgemein für die Imprägnierung von sowohl kiefernen wie fichtenen Masten vorgeschrieben. Ich glaube, daß, wenn für die Kinbergschen Einwände auch nur die geringste Grundlage bestände, die Reichspostverwaltung diese Stellung nicht genommen hätte.

Dr. F. Moll.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12o, 6. V. 11079. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Zelluloseestern. Zus. z. Pat. 297504. 5. IX. 12.

22g, 10. B. 90973. Jacques Bienenfeld, Paris. Verfahren zur Herstellung eines weißen Anstrichmittels von pastenförmiger Beschaffenheit. 27. IX. 19, Frankreich 3. VI. 19 bezw. 23. VI. 19.

22i, 2. St. 32393. Dr. Leo Stein, Fulda. Verfahren zur Nutzbarmachung von eingedickter Sulfitablauge als Appretur-, Kleb- oder Gerbmittel. 18. IX. 19.

22i, 1. Sch. 57367. Diethelm Beck, Basel und Severin Schatz, Lörrach. Kitt, insbesondere zum Ausbessern schadhafter Blechwaren. 28. I. 20.

22i, 2. B. 94454. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Kleben von Leder. Zus. z. Anm. St. 31308. 9. VI. 20.

38e, 9. G. 50081. Hans Grünewald, Hannover. Verfahren zur Verleimung mittels Caseins und Blutalbumins. 13. I. 20.

39b, 12. K. 70817. Carl Knopf, Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Ersatzstoffen für Leder und hornartige Massen. 30. X. 19.

29a, 6. I. 20906. Hermann Jenigen, Berlin-Südende. Maschine zur Herstellung von Kunstfäden aus Zellulose-lösungen. 29. X. 20.

Zurücknahme von Anmeldungen:

78c. P. 29604. Verfahren zum Gelatinieren oder Auflösen von Zelluloseestern. 11. V. 14.

Erteilungen:

12g, 1. 337429. Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Dispersoiden aus festen Kolloidmassen und von Gegenständen aller Art aus diesen. 30. VIII. 18.

12i, 26. 337568. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Katalysator für die katalytische Ueberführung von Ammoniak in Stickoxyde. Zus. z. Pat. 334975. 1. IX. 16.

12i, 26. 337795. Dr. Heinrich Bart, Heidelberg. Verfahren zum Haltbarmachen von Stickoxydul. 21. XII. 17.

22g, 14. 337511. Frau Lina Schmidt, Magdeburg. Verfahren zur Herstellung einer Paste zum Reinigen von Möbeln. 19. XII. 19.

Gebrauchsmuster:

39a. 775391. Fa. Eduard Meeh, Pforzheim. Kammstanzmaschine. 29. III. 21.

39a. 775567. Fleming & Cie. G. m. b. H., Charlottenburg. Aus Metall gedrückter Dampfbehälter für Vulkanisierapparate mit aufgenieteter Vulkanisierplatte. 4. IV. 21.

39a. 773898. Fleming & Cie. G. m. b. H., Charlottenburg. Aus zwei Formblechen bestehende Vulkanisiermulde. 22. II. 21.

39a. 774409. Joh. Kleinewefers Söhne, Krefeld. Koffer für Zelluloidblockpresse. 21. III. 21.

39a. 774053. Rheinische Gummi- und Zelluloid-Fabrik Mannheim-Neckarau. Geteilter Hohlkörper aus Zelluloid, Zellon und zelluloidartiger Masse. 20. XI. 20.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

2. Juliheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26. | **11. Jahrg. Nr. 14**

INHALT:

Lösliche Harze nach dem Verfahren von Dr. Melamid.

Von Dr. M. Jacobsohn.

Die Darstellung von Kunstharzen aus Phenolen und Formaldehyd ist seit den ersten grundlegenden Beobachtungen Baeyers und später Kleebergs Gegenstand zahlreicher Arbeiten, namentlich für technische Zwecke gewesen.

Die Kondensation, die in mannigfaltiger Weise bei Gegenwart von Säuren, Basen oder neutralen Kondensationsmitteln durchgeführt wird, bei höherer oder tieferer Temperatur, liefert Produkte, die bald als Phenolalkohole, bald als substituierte Diphenylmethane, als Saliretine oder Gemische dieser Körper angesprochen wurden.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen, namentlich die von Manasse, Caro, Auwers, weisen darauf hin, daß nicht nur Mengenverhältnis und Kondensationsbedingungen, sondern auch die chemische Natur des angewandten Phenols dafür maßgebend ist, ob Oxydiphenylmethanprodukte oder Phenolalkohole entstehen. Letztere scheinen weniger beständig zu sein und beim Erhitzen unter Formaldehydabspaltung in die ersteren überzugehen. Nach der Arbeit von Auwers, B. 40, 2524, scheinen verdünnte Alkalien, im allgemeinen milde Kondensationsmittel die Bildung von Phenolalkoholen, dagegen Säuren, im allgemeinen starke Kondensationsmittel die Bildung von Oxydiphenylmethanprodukten zu begünstigen. Das Nachröten und der üble Geruch der Kondensationsprodukte wird allgemein dem unveränderten Phenol zugeschrieben, das im erstarrenden Kondensationsprodukt eingeschlossen, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Formalin nicht zum Reagieren kommt.

Die Arbeitsweisen, nach denen geruchlose nicht nachdunkelnde Kondensationsprodukte erhalten werden sollen, lassen sich in drei Arten einteilen:

1. Weitgehende Kondensation durch hohes Erhitzen unter Luftabschluß, eventuell unter Formalinüberschuß und Druck. (Bakelite, Resinite.) Dies führt zu schwer- bis unlöslichen und unschmelzbaren Produkten.

2. Entfernen des überschüssigen Phenoles mit Wasserdampf.

3. Verhinderung von Phenoleinschlüssen durch zweckmäßige Abänderung der Kondensation, Verzögerung der Kondensation, Einverleibung von Harzsäuren (Albertole), Ersatz des Formalins durch das wirksamere Trioxymethylen (Pollack) und viele andere.

Nach 2 und 3 wird Luft- und Lichtbeständigkeit unter Erhaltung der Löslichkeit und Schmelzbarkeit angestrebt.

Beobachtungen, die ich an Kondensationsprodukten gelegentlich der Ausarbeitung des nachstehend beschriebenen Verfahrens gemacht habe, legen den Gedanken nahe, daß nicht die freien Phenole oder wenigstens nicht diese allein die Hauptursache des Nachdunkelns (und vielleicht auch des üblen Geruches) sind.

Diese Beobachtungen machte ich an Kondensationsprodukten, die sowohl in saurer wie in alkalischer und neutraler Lösung, bei höheren und tieferen Temperaturen dargestellt und in festem oder halbfestem Zustande erhalten wurden. Alle diese Produkte sind inhomogen. Proben, die räumlich benachbarten Teilen der Kondensationsmasse entnommen waren, röteten unter den gleichen physikalischen Bedingungen verschieden rasch und verschieden stark nach.

Die an der Oberfläche befindlichen Teile einer erstarrenden Kondensationsmasse, die also am längsten mit der überstehenden Formalinlösung in Berührung blieben und Gelegenheit zur vollständigen Kondensation hatten, verhielten sich, was Nachdunkeln und Zusammenbacken anbetraf, nicht anders, wie Teile aus dem Inneren der Masse, die reicher an unverändertem Kresol sein mußten.

Die Licht- und namentlich Luftbeständigkeit von festen Kresolformalin-Kondensationsprodukten war in Uebereinstimmung mit der in der Literatur schon vorhandenen Notiz bedeutend geringer bei Gegenwart des

Kondensationsmittels als in dem gewaschenen Pulver. Die Vermutung, daß durch das Waschen mit kaltem Wasser vielleicht doch das freie Kresol mit entfernt wurde, bestätigte sich nicht. In den Waschwässern war außer Formalin und Kondensationsmittel kein anderer Bestandteil nachweisbar Die bedeutend größere Luftunbeständigkeit des nicht gewaschenen Produktes war also offenbar nicht durch Kresol oder dieses allein, sondern durch eine bestimmte Kondensationsstufe hervorgerufen. Das Kondensationsmittel scheint die Oxydation dieser Produkte sehr stark zu beschleunigen. Ich möchte bemerken, daß es sich hier nicht nur um alkalische, sondern auch um neutrale und saure Kondensationsmittel handelt. Von den beiden letzteren ist es wohl nicht anzunehmen, daß sie die Oxydation von eingeschlossenem Kresol beschleunigen.

Kondensationsmassen, die mit verhältnismäßig großen Mengen konzentrierter Salzsäure und Formalinüberschuß hergestellt und durch Kühlen möglichst lange flüssig, durch starkes Rühren möglichst homogen gehalten wurden, bei denen also nach der allgemeinen Annahme für weitgehende und gleichmäßige Formalinaufnahme vor dem Erstarren gesorgt war, verhielten sich darin nicht viel anders, wie Produkte, die ohne diese Sorgfalt hergestellt wurden.

Daß dunkle Körper auch ohne Luftzutritt und selbst bei Formalinüberschuß entstehen können, ging daraus hervor, daß ein Kondensationsprodukt, hergestellt aus äquivalenten Mengen Kresol und Formalin in saurer Lösung bei längerem Erhitzen in einer Wasserdampf-Formalinatmosphäre auf 90°, ziemlich stark nachdunkelte und daß sämtliche Kondensationsprodukte bei dem Versuch der Entwässerung mit Xylol sich in harte rotbraune Massen verwandelten, und zwar bei Temperaturen, bei denen die Luft aus dem Kolben durch Xyloldampf längst verdrängt sein mußte.[1])

Daß die Ursache des Nachdunkelns nicht in dem Kresol allein zu suchen ist, schien mir aus folgender Beobachtung besonders überzeugend hervorzugehen: Ein durch kleine Kresolmengen verunreinigter Ester von Kresol und Toluolsulfosäure dunkelte beim Stehen der Lösung an der Luft fast gar nicht, beim Erhitzen nur wenig nach, während der entsprechende Ester aus Kondensationsprodukt mit einer kleinen Beimengung des letzteren schon beim Stehen der Lösung im geschlossenen Scheidetrichter dunkelbraun wurde. Daraus könnte man schließen, daß das Hinarbeiten auf möglichst phenolfreie Kondensationsprodukte durchaus nicht mit Sicherheit zu luft- und lichtbeständigen Harzen führen wird.

Das Problem kann aber auf ganz anderem Wege gelöst werden. Die von theoretischen Erwägungen ausgehende Annahme von Melamid, daß Geruchlosigkeit, Licht- und Luftbeständigkeit erreicht werden, und gleichzeitig Löslichkeit erhalten bleiben kann durch Veresterung der Hydroxylgruppen, ist durch das Experiment bestätigt worden.

Nach dem Verfahren, das ich im Auftrage des Herrn Dr. Melamid ausgearbeitet habe, lassen sich die leichtlöslichen, tiefschmelzenden Produkte einer milden Kondensation von einem reinen Kresol oder technischen Kresolgemischen mit Formalin, mit p-Toluol-Sulfochlorid verestern. Die Ausbeute ist sehr gut. Diese Arbeitsweise zeichnet sich durch große Billigkeit aus, da das bei der Sacharinindustrie in großen Mengen abfallende p-Toluol-Sulfochlorid dazu verwendet wird.

Die Azetylierung nach den üblichen Methoden liefert ebenfalls hellgelbe, durchsichtige, nicht klebende, vollkommen geruchlose, alters-, hitze-, licht- und luftbeständige Harze. Sie sind gegen Sodalösung und verdünnte Säuren auch in der Wärme, gegen Alkali und konzentrierte Säuren in der Kälte beständig. Sie sind in Benzol und fetten Oelen löslich und eignen sich sowohl für Holzpolitur als für Lackherstellung. Nachträgliche Vakuumerhitzung erhöht die Festigkeit und den Schmelzpunkt.

Wendet man an Stelle von Toluolsulfochlorid die entsprechenden Verbindungen von Karbonsäuren, z. B. von Salizylsäure an, so entstehen verseifbare Produkte, die sich zur Darstellung von Harzseifen an Stelle des Kolophoniums eignen dürften. Wenn sich diese Harze in der Praxis einführen, so könnte man die Naturprodukte durch Produkte des Steinkohlenteers ersetzen.

[1]) Der Formalinverbrauch war beim Arbeiten mit $^1/_2$—$1^1/_2$ Mol. Formaldehyd auf ein Molekül Kresol (reines m, o oder p, oder technisches Kresol Raschig) bei Gegenwart von 0,2—5 Prozent Salzsäure innerhalb nicht sehr weiter Grenzen konstant. Es wurden zirka 115—120 Prozent der für die Oxydiphenylmethanbildung berechneten Menge verbraucht.

Verwendungen der Zellstoff-Ablaugen.

Von Louis Edgar Andés. (Fortsetzung.)

Die Klebkraft der Sulfitzellstoffablaugen, besonders der eingedickten, hat deren Verwendung als Bindemittel für Brennstoffe in kleinstückiger Form oder von Staub, somit die Fabrikation von Briketts, ziemlich nahegelegt. Man verwendet in der Tat die Zellstoffablauge ebenso wie auch das bei der Verdampfung des Wassers aus derselben gewonnene Zellpech. Dieses letztere, von dem am Schlusse noch ausführlicher gesprochen wird, ist bekanntlich dem Kolophonium in seiner Zusammensetzung nicht unähnlich, zersetzt sich in der Hitze, ohne zu erweichen, zu rußen oder zu qualmen (beim Verbrennen) und bleibt auch geruchlos. Die Wasserlöslichkeit, die erhalten bleibt, ist für die Beständigkeit der Briketts ein großer Nachteil, der sich kaum wird beheben lassen. Auch die Herstellung von Glühkohlen wird mittels Zellstoffablauge und Zellpech bewerkstelligt. Glühkohlen stellt man her, indem man die gemessene oder gewogene Menge Holzkohlenstaub in eine Mischvorrichtung bringt, das Bindemittel durch ein Rohr in die Vorrichtung einfließen läßt, gleichzeitig auch letztere in Bewegung setzt Die Menge des Bindemittels darf nur so bemessen sein, daß sich das Pulver feucht anfühlt und in der Hand sich allenfalls ballen läßt. Durch den Druck der Presse formt man die Masse zu zylindrischen Körpern, die noch in einer Trockenkammer weiter ausgetrocknet werden. Von den verschiedenen Verfahren für die Brikettierung sei noch jenes erwähnt, welches die Firma Max Elb, G. m. b. H., in Dresden ausübt. Nach demselben wird die an sich doch als gering zu bezeichnende Klebkraft der Ablauge durch einen Zusatz von Aldehyden erhöht. Man gibt zu der dünnflüssigen Lauge oder während deren Eindampfens einen Zusatz eines Aldehyds, beispielsweise 40prozentigen Formaldehyd oder von Azetaldehyd in der Menge von etwa 3 bis 5 Prozent und man verbraucht infolge der höheren Klebekraft eine geringere Menge Lauge zur Bindung des Kohlenstaubes. Diese Vorbehandlung bedingt auch eine Verringerung der hinterbleibenden Aschenmenge. Eine höhere Wärmeentwicklung und gleichzeitig gleichmäßiges Fortglimmen der hergestellten Glühkohle wird dadurch bewirkt, daß dem Kohlenpulver bei der Verarbeitung sauerstoffabgebende Substanzen, wie Salpeter, chlorsaures Kali usw. beigemischt werden; es sei hier als Beispiel angeführt: 100 Teile Kohlenstaub, 5 Teile Kaliumchlorat, in Wasser gelöst, und 8 Teile Zellstoffablauge. Derart behandelte Glühkohlen brennen rasch und mitunter selbst zu schnell, so daß man wieder bemüßigt ist, das zu rasche Abbrennen, das



Verpuffen und das Versprühen durch einen Zusatz zu mildern, der, in der Hitze schmelzend, einen Ueberzug von glasartiger Beschaffenheit gibt und den Zutritt der Luft herabmindert. Als solcher Zusatz kommt Borax in Betracht. Auch überborsaure Salze (Patent von Julius Wertheim, Frankfurt a. Main) dienen dem gleichen Zweck, damit behandelte Kohle verbrennt von der Anzündestelle aus, unter Entwicklung ziemlich intensiver Hitze und ohne dabei Flamme oder Rauch zu bilden wie auch ohne die vorgenannten Erscheinungen.

Wenngleich die Sulfitzellstoffablauge ohne weiters als eine wässerige Flüssigkeit erkennbar ist und auch keinerlei fettige Beschaffenheit zeigt, hat man doch an eine Verwendung zu Schmierzwecken gedacht und es sind eine ganze Anzahl von Vorschriften für deren Herstellung bekannt geworden, allerdings mag gar manche derselben wenig erfolgversprechend sein. Es sollen hier einige Ausführungen des Materialprüfungsamtes in Gr.-Lichterfelde durch Professor Dr. Marcusson (Mitteilungen der Stelle in Heft 1 und 2 von 1918) Platz finden. Die Kriegsindustrie hat vielfach an Stelle der aus sog wasserlöslichen Mineralölen hergestellten „Bohrflüssigkeiten" Ersatzmittel angewendet, die im allgemeinen als „ölfreie" und „ölhaltige" anzusehen sind. Zur ersteren Gruppe gehören in erster Linie Sulfitlauge und pflanzenschleimhaltige Auszüge sowie auch Leimlösungen. Die Sulfitablauge wird nicht in ihrem rohen Zustande, sondern erst nach vorheriger Konzentrierung und unter Zusatz von Alkali zum Zwecke der Verhinderung der Rostbildung verwendet. Sie ist, wie alle Bohrschmiermittel, auch die Ersatzmittel, mit Wasser mischbar, ohne milchig-trübe zu werden, und hinterläßt auf den Arbeitsstücken nur dann braune Flecke, wenn sie stark alkalisch reagiert und weil aus ihr beim Verdunsten sich gerbstoffartige Bestandteile ausscheiden. Auch ölhaltige Bohrmittel werden unter Verwendung von Sulfitablauge bereitet, und setzt man beispielsweise auf 80 Teile Ablauge von mindestens 28° Bé eine Aetzkalilauge von 40° Bé und 15 Teile Teerfettöl oder Mineralöl hinzu. Man will mit dem Oelzusatz nur erreichen, daß das Ersatzmittel mit Wasser eine milchige Emulsion bildet und ein wirkliches Bohröl vortäuscht, das ebenfalls milchig wird. Eine Untersuchung beider Erzeugnisse ist übrigens recht leicht möglich, da sich bei der Behandlung mit Aether Mineralöle glatt auflösen, die Ersatzmittel zwei Schichten bilden, unten eine wässerige, oben eine ätherisch-ölige. Auch bilden die Ersatzmittel mit Wasser vielfach nicht eine weiße, sondern gelbliche bis braune Emulsion, deren Beständigkeit auch nicht so groß ist wie die der echten Bohröle. Schleimige Bohröle werden, wie früher angegeben, zusammengesetzt, erhalten aber noch einen Zusatz von größeren Mengen Leinsamenabkochung oder von Karragheenmoosschleim und erfordern, um haltbar zu sein, ein Antiseptikum, als welches Karbol- oder Salicylsäure usw. dienen können.

Nach einer anderen Angabe werden 20 Teile auf 28° Bé eingedickte Ablauge mit 3 Teilen Aetzkali oder Aetznatron vermengt und 3 Teile eines wohlfeilen pflanzlichen oder mineralischen Oeles mittels Emulsors einverleibt. In schwedischen Zellstoffanlagen werden Schmieröle aus den Ablaugen (Tallöl) für Maschinenschmierung hergestellt, indem man das Hauptmaterial mit Oelen oder auch mit Terpentin vermischt; die Art und Menge der Beimischung ist von der Schnelligkeit der Drehung der Wellen und der Belastung, der letztere ausgesetzt sind, abhängig.

Bekannt ist es, führen die Kirchbach'schen Werke in Goslar-Harz (D. R. P. Nr. 302 188) aus, daß zum Schmieren von Maschinenteilen usw. verwendeten Fetten, Oelen usw., Graphit, Talkum oder dergleichen schlüpfrige Mineralstoffe (auch Ton), ferner ausgefälltes Aluminiumoxydhydrat oder ähnlich wirkende Substanzen zugesetzt werden, einerseits, um eine Verbilligung, anderseits eine Erhöhung der Schmierfähigkeit zu erzielen und gleichzeitig das Häften der Fettstoffe an den zu schmierenden Teilen zu erhöhen.

Ferner ist auch bekannt, derartige Materialien wie Talkum, Graphit und ähnliches Material, die bei feinster Mahlung eine größere Schmierfähigkeit aufweisen, mit Melasse zu vermischen, um eine gleichmäßige Verteilung und besseres Haften auf der Schmierfläche herbeizuführen.

Das in Rede stehende Verfahren beruht auf den gleichen Grundsätzen, weist jedoch den wirtschaftlich vorteilhaftesten Unterschied auf, daß an Stelle von Melasse Sulfitzellstoffablauge, wie sie bei den Zellstoffanlagen als Abfall resultiert, Verwendung findet. Abgesehen von dem Umstand, daß durch die Verwendung eines derartigen Produktes wie Melasse, diese für anderweitige Verwendungszwecke (Futtermittel und dergleichen) wirtschaftlich vorteilhafter ist, wird für die Zellstoffablauge eine Verwendungsmöglichkeit geschaffen, welche umso wertvoller ist, als dieses Abfallprodukt eben möglichst ausgedehnt verwendet werden soll. Durch den Zusatz von Ablauge zu den vorgenannten Mineralstoffen wird eine bessere Verteilung des Schmiermittels und eine bessere Haftung auf den zu schmierenden, sich bewegenden Teilen der Maschinen gewährleistet und es eignet sich zum Schmieren von Maschinen, Achsen, Rädern oder sonst der Reibung ausgesetzten Teilen.

Zur Herstellung von Emulsionsmassen aus Asphalt, Teer, Pech, Harzen, Oelen, Balsamen, wie auch Kohlenwasserstoffen verschiedenster Art wird nach dem Oesterr. Patent Nr. 72451 der Firma Dr. Kurt Albert und Dr. Ludwig Berend in Amöneburg die eingedickte Ablauge angewendet, möglichst neutral oder schwach alkalisch und gegenüber dem zu emulgierenden Material in möglichst geringer Menge. Man durchmischt beide Komponenten innig mit etwas Wasser und erhält nach dem Verdunsten desselben eine schwer- oder unlösliche Masse. An Stelle des Wassers kann man auch saure oder neutrale Salzlösungen, Lösungen von Gerbstoffen oder Formaldehyd anwenden. Um feste Massen zu erhalten, die wasserbeständig sind, setzt man zu den Metallchloriden, z. B. Chlorkalzium, Chlormagnesium oder Chlorzink enthaltenden Emulsionen Oxyde oder Karbonate der betreffenden Elemente.

Hüttenes und Gerling in Duisburg a. Rh. verwenden die Ablauge zur Herstellung von Bohrölersatz in der Metallindustrie, Maschinenfabriken, Drehereien, Schlossereien, Werkstätten usw. an Stelle der eigentlichen fetthaltigen Bohröle. Es werden der in fester, flüssiger oder pulveriger Form angewendeten Sulfitablauge verseifend wirkende Mittel, insbesondere Alkalilaugen zugesetzt, welche bei Aufarbeitung von Sulfitlauge für die verschiedensten Verwendungszwecke als Neutralisationsmittel oder dergleichen bereits benützt worden sind

Ein Ersatz für Harzöl soll in der Weise bereitet werden, daß man eingedickte Zellstoffablauge von 30° Bé mit 20—30 Teilen gelöschtem Kalk vermischt, am besten, indem man die Mischung durch ein Sieb treibt. Langsam, nach und nach, setzt man unter Umrühren eine angemessene Menge Paraffinöl hinzu. Die erforderliche Konsistenz erreicht man durch Beimischung von Talkum, das mit Kalk vermischt, durch das Sieb getrieben wird Paraffinöl läßt sich teilweise, wenigstens im Winter, zweckmäßig durch Chlormagnesiumlauge von 30—35° Bé ersetzen.

Dem Ing. Chemiker Wilonem in Tammersford (Finnland) ist es gelungen, die Sulfitzellstoffablauge auf Farbstoffe zn verarbeiten, vorerst allerdings nur in rot und gelb, es dürfte aber keinem Zweifel unterliegen, daß die Erfindung sich ausbauen läßt und die Möglichkeit gegeben ist, auch andere Farbtöne zu erhalten. Er gewinnt als Grundstoff Cymol, aus dem sich durch ziem-

lich einfache Verfahren gelbe und rote Baumwoll- und Wollfarbstoffe bereits darstellen lassen. In Tammersford, dem Mittelpunkte der finnischen Textilindustrie, soll bereits eine nach diesem Verfahren arbeitende Fabrik begründet worden sein.

Wilonem rechnet damit, daß aus den Ablaugen der skandinavischen und finnländischen Zellstoffetablissements rund 300 Tonnen Cymol als Ausgangsmaterial im Jahre sich darstellen lassen.

In Norwegen wurde eine Aktiengesellschaft gegründet zur Ausnützung einer Erfindung des Ingenieurs Strehlenert zwecks Darstellung von Kohlen aus der Ablauge; nach dem Verfahren erhält man ein Produkt, das dem Wärmeeffekt der besten Steinkohlen gleichkommt, das sind 3900 Kalorien. Die erste Fabrik befände sich, Nachrichten zufolge, bereits zu Gresaker in Smalenens (Norwegen) im Bau und käme in absehbarer Zeit in Betrieb. Auch in Schweden sollen zwei derartige Fabriken im Bau sein. Wenn man die Sulfitablaugenabfälle in Norwegen ausnützen würde, so könnte eine Million Tonnen Sulfitkohlen dargestellt werden, das sind ungefähr 30 Prozent des Importes an Kohlen in Norwegen.

Eine weitere nicht unwichtige Verwendung wurde der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. durch die D.R.P. Nr. 222191, 222536, 225636 und 274979 geschützt. Man behandelt, um in Wasser lösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen, die farbigen Farbstoffe oder die zu ihrer Bereitung dienenden Lösungen bzw. Suspensionen der Komponenten oder Leukokörper mit Sulfitzelluloseablauge (Sulfitpech, Zellpech). Es wurde gefunden, daß auch Glyzerinpech sich in derselben Weise verwenden lasse.

Emil Polaczek in Spezia (D. R. P. Nr. 274084) stellt einen wasserunlöslichen Imprägnierungsstoff (Klebstoff) her und führt über das Verfahren folgendes aus: Man hat versucht, die Ablaugen der Zellstofferzeugung durch Eindampfen unter Kalkzusatz zur Herstellung von Binde- und Klebemitteln zu verwerten. Diese Versuche sind bis jetzt nicht befriedigend ausgefallen, denn 1. enthalten die Ablaugen freie Säuren, welche die Verdampfgefäße angreifen und die mit Kalk versetzte eingedampfte Lauge schäumt bei gewisser Konzentration, die Masse backt an den Gefäßwandungen an; 2. der erstarrte Klebstoff läßt sich sehr schwer aus den Verdampfgefäßen entfernen; 3. die klebrige Beschaffenheit des fertigen Produktes ist für dessen Verpackung störend; 4. das anfänglich harte und brüchige Endprodukt wird bald zähe und klebrig infolge Wasseranziehung aus der Luft; 5. die Vorrichtungen müssen häufig außer Betrieb gesetzt werden; 6. die aus Sulfitablaugen bisher dargestellten Produkte sind wasserlöslich. Nach dem vorliegenden Verfahren versetzt man die Ablauge mit einem kleinen Ueberschuß an Kalk und Dampf bis zur Schaumbildung, dann fügt man tropfenweise ein Erdöldestillat hinzu, wodurch die sich abscheidenden Kalkverbindungen eingehüllt werden. Man entfernt das auf der Oberfläche befindliche Gemenge von Oel und Kalksalzen, dampft die Flüssigkeit soweit ein, daß eine gezogene Probe sich eben noch flüssig erweist (Abfließen an einem Stabe ohne zu erstarren) und fügt 5 Prozent Schweröl noch bei, wobei für gutes Mischen Sorge zu tragen ist. Um das Produkt wasserunlöslich zu machen, mischt man soviel von Schweröl bei, daß auf 4 Teile etwa 5 Teile Oel noch kommen, setzt weiter 1,5 Teile Kalkbrei zu und kocht das ganze. Man erhält ein Bindemittel für pulverige und feinkörnige Substanzen, in Wasser unlösliche Körper, bzw. ein Imprägniermittel für Holz, Hanfseile und ähnliches; 50 Teile Grundmasse, 50 Teile Rohöl, von Benzin befreit, und 15 bis 20 Teile Kalkhydrat werden gemischt, mit soviel Wasser versetzt und bei Luftzutritt so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit eine Dichte von etwa 20 bis 25° Bé zeigt. Um eine Komposition zum Brikettieren von Kohlenklein zu erhalten, werden auf 100 Teile Endprodukt 4 bis 5 Teile Grundmasse, 5 Teile Rohöl, benzinfrei, und 2 Teile gebrannter Kalk genommen. Den Wasserzusatz bemißt man so, daß das Bindemittel eine Dichte von etwa 32 bis 35° Bé besitzt. Eine Isoliermasse setzt sich zusammen aus: 5 bis 10 Teilen Grundmasse, 1 bis 5 Teilen Rohöl und 8 bis 15 Teilen Kalkhydrat für 100 Teile Endprodukt.

Auch als Reinigungs- bzw. Waschmittel käme die Ablauge in Betracht. Bei dem allgemeinen Mangel an Rohstoffen für die Seifenfabrikation hat die Seifenverteilungs- und Vertriebsgesellschaft (in Deutschland) Versuche anstellen lassen, aus dem genannten Abfallprodukt ein brauchbares Einheitswaschmittel herstellen zu lassen, doch führten die Versuche leider nicht zu dem gewünschten Ergebnisse. Eine gewiß vorhandene Reinigungs- und Waschwirkung der in der Ablauge enthaltenen ligninsulfosauren Salze wird bei der Verwendung der rohen Lauge dadurch beeinträchtigt, daß die in derselben vorhandenen färbenden Bestandteile die Wäsche anfärben. Es ist daher („Die Seife", Wien 1918) nur durch besonders ausgiebiges Spülen, wie es in der Regel nicht ausführbar erscheint, eine einigermaßen klare Wäsche zu erzielen. Bei Verwendung von Waschmitteln aus Zellstofflauge in der Hauswäscherei besteht das Bedenken, daß durch das wiederholte Spülen und Auswinden die Wäsche mechanisch beansprucht wird, was unter den dermaligen Verhältnissen, die möglichste Schonung der Gewebe vorausgesetzt, ebenfalls nicht wünschenswert erscheint. Man hat daher vorläufig von der Verwendung der Lauge als Waschmittel abgesehen, doch steht dem sicher nichts im Wege, sie dann zu verwenden, falls es möglich ist, diese Träger des Waschvermögens in einer Form aus der rohen Lauge zu isolieren, welche ein befriedigendes Reinigungsvermögen der daraus hergestellten Waschmittel sicherstellt. Das Ausfällen der Kalkseife bei Verwendung von hartem Wasser beim Waschen mit Seifen soll dadurch verhütet werden, daß man ein wasserlösliches Kolloid, wie Leim, Eiweiß oder seiner Abbauprodukte, Pflanzenleim oder Sulfitablauge, in der der Kalk durch ein Alkali ersetzt ist, hinzufügt. Beispielsweise setzt man einem aus gewöhnlichem harten Wasser bereiteten Waschbad eine Leimlösung in solcher Form hinzu, daß sich in einem Liter 0,02 bis 0,1 g Leim befinden. Man soll dann bei Zusatz von Seifenlösung ein Seifenbad erhalten, in welchem die Seife selbst gelöst bleibt. Auch beim späteren Ausspülen der Wäsche mittels Wasser von ebenfalls harter Beschaffenheit soll eine Ausfällung der Seife nicht eintreten. Beim Auswaschen von Waren, welche schon seifehaltig, beispielsweise aus der Walke in die Waschbäder kommen, wird ebenso verfahren, indem man zunächst das Kolloid dem Bad zusetzt und dann weiter mit frischem Wasser verdünnt.

Sames Hough in Toledo (Vereinigte Staaten Nordamerika) will aus den beim Erhitzen von Holz mit Natronlauge unter Druck entstehenden gelösten Lignin- und Harzstoffen die letzteren gewinnen (D.R.P. Nr. 234222). Sie sollen in der Weise hergestellt werden, daß sie, welche beim Kochen mit Alkali eine lösliche Verbindung eingegangen sind, durch längeres Stehenlassen und hiedurch bedingtes Abkühlen des Kochbreies niedergeschlagen und dann nach bekanntem Verfahren abgeschieden werden.

Der Holzstoffbrei wird unter dem im Kochkessel herrschenden hohen Druck abgeblasen und in einen Waschbehälter abgelassen, die Zellulose trennt sich ab, wird ausgewaschen; Waschwasser und abgelassene Flüssigkeit läßt man längere Zeit stehen, die Harzsalze gehen hiebei aus der gelösten in die feste Form über und lassen sich abfiltrieren. Die Neuheit des Verfahrens ist darin zu erblicken, daß die Harzstoffe durch längeres Stehen-



lassen abgeschieden und dann auf eine an sich bekannte Art von den übrigen Bestandteilen getrennt werden. Man gewinnt die Harzstoffe in Form ihrer Alkaliverbindung, die unmittelbar als Seife benützt werden kann oder durch Behandeln mit Säuren, vor oder nach bewirkter Entfärbung, als wertvolles Harz daraus abgeschieden. Die alkalischen Harzstoffe können auch destilliert und daraus wertvolle Oele hergestellt werden. Etwas undeutlich und hinsichtlich des Zweckes nicht klar ist das Verfahren der Ausnützung der Sulfitablauge von A. D. Fest in Chikago. Nach demselben konzentriert man die rohe Lauge und unterwirft sie zur Alkoholgewinnung der Gärung und fällt aus der erhaltenen Lösung die festen Bestandteile. Den Niederschlag kalziniert man und bringt die dabei auftretenden Gase mit einem Mittel in Berührung, das schweflige Säure aufnimmt und Kalziumbisulfit dabei erzeugt.

Ein Verfahren zur Entgiftung von Zellstoffablauge nach Beseitigung der schwefligen Säure und Neutralisation der Lauge ließ sich Dr. Ernst Jacoby-München schützen (D. R. P. Nr. 310318), dadurch gekennzeichnet, daß man aus so vorbereiteter Lauge gewisse schädliche Stoffe (Mikroorganismen schädigende) beseitigt und zwar durch Zusatz geringer Mengen absorbierender Substanzen, beispielsweise Kaolin, Humin und andere, in der Kälte entfernt. Auch ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man zu der mit Kalk neutralisierten, filtrierten und dann mit Humin versetzten Lauge zwecks völliger Auflockerung des Humins geringe Mengen von Schwermetallen hinzufügt. Gemäß einer Abänderung wird die Lauge zuerst mit den absorbierenden Substanzen und erst dann mit den absorbierenden Stoffen, wie Kaolin, Humin usw. und nötigenfalls auch mit den Lösungen der Schwermetalle versetzt und hierauf in bekannter Weise neutralisiert und filtriert.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

E. Knövenagel, Ueber die Natur der Quellungsvorgänge. (Kolloidchem. Beihefte 1921, S. 193.) Autor kommt zu folgenden Resultaten: Durch messendes Experiment ist festgestellt worden, daß Azetylzellulose in reinem Wasser, sowie in absolutem Alkohol fast nicht quillt, daß sie aber in Gemengen von Wasser mit Alkokol oder mit anderen organischen Flüssigkeiten stark quillt, so zwar, daß jeweils bestimmten Quellungsgemischen ein Optimum der Quellung entspricht.

Die Quellungen wurden erstens gemessen durch die Gewichtsvermehrung, die roßhaarähnliche Fäden in den Quellungsmitteln erlitten. Die dabei erreichten Quellungsgrade wurden durch nachträgliche Verdrängung der organischen Bestandteile der Quellungsmittel durch Wasser (Ueberführung in reine Hydrogele) nicht verändert. Zweitens wurde der Betrag der Quellung festgestellt durch Volumvergrößerung, gemessen an der Zunahme der Durchmesser kreisförmiger, dünner Querschnitte derselben Fäden unter dem Mikroskop. Beide Methoden gaben einander parallel laufende Werte.

Ungequollene Azetylzellulose ist bei 25° in wässerigen Farbbädern (0,05prozentige Methylenblaulösung) nur sehr langsam färbbar; das Maximum der Färbung (in satten Tönen) wurde mit schwach gequollener Azetylzellulose erst in mehreren Monaten erreicht, während bei stärkst gequollener Azetylzellulose derselbe Grenzwert der Färbung unter denselben Bedingungen schon nach wenigen Minuten sich einstellte. Temperaturerhöhung ergab gewisse Beschleunigung des Färbevorganges. Auf die Bedeutung der an Azetylzellulose messend verfolgten Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Färbung vom Quellungsgrade für die Färbevorgänge bei den Textilfasern im allgemeinen und für die Färbungen in der mikroskopischen Technik im besonderen ist zunächst nur hingewiesen.

Ungequollene Azetylzellulose ist mit wässerigen Alkalien, selbst bei höheren Temperaturen nur schwer verseifbar. Demgegenüber wird, wie sich durch titrimetrische Versuche feststellen ließ, gequollene Azetylzellulose schon bei Zimmertemperatur (25°) durch halbnormale Kalilauge in wenigen Stunden vollständig verseift. Auch hier steigt die Geschwindigkeit der Verseifung völlig parallel mit dem Quellungsgrade an. Auf dieses Verhalten von gequollenen Azetylzellulosen gegen verdünnte wässerige Alkalien bei Zimmertemperatur läßt sich eine äußerst bequeme und genaue Azetylbestimmung gründen, über die an anderem Orte ausführlich berichtet werden wird. —s.

Dr. G. Bonnwitt, Verwertung alter Filme. (Chemiker-Zeitung Nr. 51, S. 412.) Ein photographischer Film besteht 1. aus der transparenten Unterlage, dem Schichtträger (aus Kollodium, Zelluloid oder einer zelluloidartigen Masse), 2. einer Zwischenschicht, der Vorpräparation (entweder eine wasserlösliche Zelluloseverbindung oder Gelatine) und 3. der silbersalzführenden Emulsionsschicht (aus Gelatine und Silbersalz beim nicht fixierten, der Gelatine und metallischen Silber beim belichteten und fixierten Bild). Wert haben nur die transparente Unterlage und das Silber.

Verwertung durch Aufarbeiten der einzelnen Bestandteile des Films. Diese Art der Regenerierung kommt hauptsächlich für Plan- und Rollfilms sowie für beschädigte Kinofilms in Frage. Zu diesem Zwecke werden die abgewickelten Films in mit Dampfzuführung versehene Bottiche gelegt, und die Masse mit Wasser bedeckt. Man läßt in die Bottiche Dampf ein und versucht, durch häufiges Umrühren die Gelatine von der Unterlage zu lösen. Zur Beschleunigung setzt man der kochenden Lösung Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salz- oder Phosphorsäure zu, durch welche die Gelatine zerstört wird. Ist die Gelatine von der Filmunterlage heruntergelöst, so werden die Films an freier Luft getrocknet. Die Aufweich- bezw. Waschwässser werden auf das darin enthaltene Silber verarbeitet. Zu diesem Zwecke zerstört man die Gelatine durch konzentrierte Schwefelsäure. Zu 100 Teilen eingedickter Gallerte fügt man 10 Teile konzentrierte Schwefelsäure, die mit etwa 100 Teilen Wasser verdünnt war; das Gemisch wird etwa 1/4—1/2 Stunde erhitzt Das Bromsilber scheidet sich dann körnig aus und setzt sich am Boden des Gefäßes vollkommen ab; es kann hier leicht durch Dekantieren gewonnen werden und wird den Scheideanstalten übergeben. Die inzwischen getrockneten Filmunterlagen werden sortiert, und zwar nach der Zusammensetzung ihrer Unterlage (Nitrozellulose und Zelluloid bezw. Azetylzellulose), sie dienen zur Herstellung von Lacken bezw. als Zusatz bei der Film- bezw. Zelluloidfabrikation; sie werden als Abfall an die betreffenden Fabriken verkauft.

Wiederbenutzung von Kinofilms. Die langen Kinofilms können, sofern sie noch gut erhalten sind, vor allem wenn die Perforationen nicht allzu sehr gelitten haben, ohne weiteres auf neue Kinofilms wieder verarbeitet werden. Die Emulsionsschicht wird ebenfalls durch Ablösen von der Unterlage entfernt. Der Film wird nun gründlich gewaschen, damit er weder Schmutzpartikelchen noch Säurereste enthält, und auf Hängen getrocknet. Nach dem Trocknen wird er auf Spulen aufgewickelt und etwaige kleinere fehlerhafte Stellen durch Kleben oder Ausschneiden beseitigt. Der Film ist dann für eine Wiederverarbeitung benutzbar. Er wird zunächst vorpräpariert und hiernach emulsioniert. Beide Arbeiten werden auf denselben Maschinentypen ausgeführt wie bei ungebrauchten Films. —s.

Bücher-Besprechungen.

Vegetabilische Fette und Oele, ihre praktische Darstellung, Reinigung, Verwertung zu den verschiedensten Zwecken, ihre Eigenschaften, Verfälschungen und Untersuchung von **Louis Edgar Andés.** — Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 103 Abbildungen. — A. Hartlebens Verlag in Wien und Leipzig. 1921. — Preis geheftet Mk. 20.— und 20 Prozent Verlagszuschlag.

Dieses umfangreiche, 500 Seiten umfassende Buch (Band 225 der chem.-techn. Bibl.) gibt zunächst einen Ueberblick über die allgemeinen Eigenschaften und die technische Verwendung der vegetabilischen Fette und Oele und behandelt dann eingehend deren Gewinnung durch Pressen bezw. Extraktion. Hieran schließen sich Einzelbetrachtung von über 80 nicht trocknenden, 45 trocknenden vegetabilischen Oelen und 46 festen Oelen und Fetten, wobei bei jedem behandelt ist: Rohmaterial, Gewinnung, Eigenschaften. — Daran schließen sich Kapitel über Raffinieren, Geruchlosmachen, Bleichen, zum Schluß über Untersuchen. — Eine Fülle von Material ist zu dem handlichen Buche verarbeitet, das vielfach gute Dienste leisten dürfte. —s.

Lösungsmittel für alle Stoffe. Von Chemiker **D. J. Nowak.** Verlag von Matthaeus Bohlmann, Meißen.

Dieses in der Bibliothek „Chemikalien-Markt" erschienene Buch entspricht nicht genau seinem Titel. Tatsächlich werden „die gebräuchlichsten Lösungsmittel" nur in einem „Anhang" auf S. 260 bis 269 kurz behandelt; der Hauptteil des Buches gibt auf 259 Seiten eine sehr große Anzahl (3144) Stoffe, alphabetisch geordnet mit Angabe der Löslichkeit in Wasser oder Alkohol bezw. einem anderen Lösungsmittel. Dis Zusammenstellung ist nach pharmazeutischen Werken gemacht.

Technische Anstrich-, Imprägnier- und Isoliermittel und deren Verwendung in der Industrie und deren Gewerben. Zeitgemäß dargestellt von **Professor Max Bottler,** Chemiker in Würzburg. Verlagsdruckerei Würzburg G. m. b. H., 1921. Brochiert Mk. 14.40, gebunden Mk. 20.40.

Der bekannte Verfasser behandelt in vorliegendem, drei Teile umfassenden Buche zunächst die zu technischen Anstrichen brauchbaren Materialien und bringt Vorschriften zur Herstellung technischer Anstrichmittel. Hierauf werden die verschiedenen Verfahren zur Imprägnierung von Holz und Geweben und anschließend die zu Imprägnierzwecken dienenden Materialien und Flüssigkeiten behufs



Erzielung von Feuersicherheit und zum Wasserdichtmachen der Gewebe eingehend besprochen. Ein besonderes Kapitel befaßt sich mit der Konservierung von Holz. In dem die Isoliermittel behandelnden Teile folgt auf erläuternde Bemerkungen über Isolierung (Wärme- und Kälteschutz) und Isoliermaterialien eine Beschreibung der zu den verschiedenen Isolierzwecken dienenden Materialien und der Isolierkompositionen. Es werden Wärme-(Kälte-)Schutzmittel und Isoliermittel berücksichtigt und Vorschriften zur Herstellung von geeigneten Schutzmassen angeführt. Von den Isoliermitteln für Elektrotechnik sind besonders solche ausgewählt worden, die in neuerer Zeit eine wichtige Rolle spielen. Das mit einem ausführlichen Sachregister versehene, 216 Seiten umfassende und sehr gut ausgestattete Buch ist bestens zu empfehlen.

Patent-Bericht.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 335154 vom 12. Mai 1918. A. Wenck in Berlin-Lichterfelde. Verfahren zur Extraktion von Rohharz u. dgl. Es ist bekannt, daß bei der Extraktion verschiedenster Körper Kohlenwasserstoffe wie auch Chlorderivate von Kohlenwasserstoffen in Mischungen mit Aethylalkohol als Lösungsmittel verwandt werden und daß das Lösungsverfahren wie der Verlauf des Arbeitsprozesses mit derartigen Lösungsmitteln sehr verschieden ist. Aethylalkohol in Verbindung mit Kohlenwasserstoffen, wie den Chlorderivaten von Kohlenwasserstoffen, hat bei der Extraktion wasserhaltiger Körper die unangenehme Eigenschaft, durch das Wasser leicht seine Lösefähigkeit zu verlieren; es sind dafür so große Mengen von Aethylalkohol erforderlich, um die Uebelstände zu beseitigen, daß die Mischung anzuwenden praktisch zur Unmöglichkeit wird, z. B. bei der Extraktion von Rohharzen, Schlacken aus Rohharzen bei wasserhaltigen Bleicherden u. dgl. Der Alkohol wird, sofern die zu extrahierenden Körper nur 15 bis 20 Prozent Wasser enthalten, sehr leicht auf 60 bis 65 Volumprozent Alkohol verdünnt, und schon in diesem Stadium entmischt sich die Lösung von Alkohol in Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten in eine wässerige alkoholische Schicht, die keine Lösungsfähigkeiten mehr besitzt, und eine Kohlenwasserstoffschicht, die so wenig Alkohol enthält, daß die beabsichtigte Verbesserung der Lösungsfähigkeit praktisch bedeutungslos wird Es ist auch bekannt, daß bei der Herstellung der Fuselöllacke das Fuselöl die Lösungseigenschaften der Kohlenwasserstoffe wie deren Derivate in ähnlicher Weise verbessert wie Aethyl- und Methylalkohol. Festgestellt wurde, was keineswegs ohne weiteres zu erwarten war, daß bei Hinzutritt von Wassermischungen der gedachten Art keine wesentliche Aenderung der Lösung eintritt. Es bildet sich zwar auch hier wieder eine wässerige alkoholische Schicht, aber nur in sehr beschränktem Umfang, so daß die Hauptmenge des Amylalkohols und ähnlicher Alkohole unverändert beim Lösungsmittel verbleibt und seine Lösefähigkeit aufrechterhält. K.

D. R. P. Nr. 336326 vom 26. Oktober 1919. „Freeses Patent“ Eisenschutz und Schraubenwellenbekleidung für Schiffe, G. m. b. H. in Charlottenburg. Anstrichmasse zur Konservierung von Holz, Pappe, Mauerwerk, Leder, Blech, Gewebe usw. Den Gegenstand der Erfindung bildet eine Anstrichmasse zur Konservierung von Holz, Pappe, Mauerwerk, Leder, Blech, Gewebe usw. Die Masse besteht aus Mennige und Teer sowie einem Verdünnungsmittel. Es können ihr Farbstoffe zugesetzt werden. Als besonders geeignet erweist sich eine Mischung aus 3 bis 5 Teilen Mennige und 1 bis 2 Teilen Holzteer mit einem Zusatz von Terpentin bezw. Terpentinersatz. Für die Bestandteile können auch deren chemische Aequivalente genommen werden, z. B. Zinkweiß für die Mennige und Xylidin für den Terpentinzusatz. Besonders wertvolle Eigenschaften sind der Masse eigen. In ganz eigenartiger Weise erlangt die mit ihr gestrichene Fläche durch Behandlung mit einer Bürste dauernden Glanz. Das gilt z. B. für Blech. Bei zweimaligem Aufstrich nimmt die Fläche emailleartigen Hochglanz an. Besonders wertvoll ist, daß die Anstrichmasse eine geradezu unlösliche Verbindung mit dem zu schützenden Körper eingeht. Daraus ergeben sich weiter die wertvollen Eigenschaften des lückenlosen Zusammenhanges der Oberfläche und des absolut sicheren Schutzes des gestrichenen Körpers gegen das Eindringen von Feuchtigkeit, Mikroben oder sonstigen Fäulniserregern. Hierdurch wird die Masse zu einem hervorragenden Konservierungsmittel. Die Zähigkeit im Zusammenhalt der die Anstrichoberfläche bildenden Masseteilchen ist eine so große, daß beispielsweise ein damit bestrichenes Blech um 180° gebogen, also in eine vollkommene Faltung gebracht und darauf wieder in Strecklage zurückgebogen werden kann, ohne daß ein Riß oder Sprung in der Oberfläche festgestellt werden kann. K.

D. R. P. Nr. 337178 vom 11. September 1919. Carl Greiner jr. in Neuß a. Rh. Gelatine- oder Leimbereitungsverfahren. Genügend gekalktes Gelatine- oder Leimrohmaterial wird in einer hermetisch verschließbaren Waschtrommel durch etwa viermaliges Wässern rein gewaschen, hierauf wird es unter vorangehender Evakuierung der Waschtrommel mit einem beliebigen Bleichbade (Wasserstoffsuperoxyd) unter luftdichtem Verschluß der Trommel behandelt. Der dem Bleichbade entströmende Sauerstoff führt in der Trommel zu einem Ueberdruck von etwa 3 Atmosphären, wodurch bewirkt wird, daß die Bleichflüssigkeit schnell durch die dicksten Rohmaterialstücke hindurchdringt, infolgedessen sind diese in viel kürzerer Zeit durchgebleicht als es ohne Druckwirkung geschehen könnte. Nach vollendeter Bleiche wird das Material ausgewaschen. Hierzu genügt zweimaliges Wässern. Die Trommel wird hierauf evakuiert, worauf man gasförmige oder wässerige Kohlensäure bis zu einem Druck von 1 bis 2 Atmosphären einströmen läßt, um in kürzester Zeit die im Rohmaterial noch verbliebenen geringen Mengen Aetzkalk in vollständig unschädlichen, unlöslichen kohlensauren Kalk überzuführen. K.

D. R. P. Nr. 337406 vom 9. Januar 1920. Dr. Paul Schüler in Berlin-Britz. Verfahren zur Darstellung von Metallputzmitteln Die bekannten Metallputzmittel haben den Nachteil, daß die bei ihrer Einwirkung auf die blank zu putzende Metalloberfläche sich bildenden komplexen Schwermetallverbindungen von dem im Putzmittel suspendierten festen Stoffe entweder gar nicht oder nur in geringfügigem Grade aufgenommen werden. Es wurde nun gefunden, daß sich durch Verwendung künstlicher oder natürlicher Aluminatsilikate eine wesentliche Verbesserung in dieser Richtung erzielen läßt, indem das fein verteilte Aluminatsilikat bei Gegenwart überschüssigen Ammoniumsalzes durch Umsetzung mit der erzeugten komplexen Schwermetallverbindung Schwermetallammoniak-Aluminatsilikat bildet. Hierdurch wird praktisch erzielt, daß die mit dem neuen Putzmittel behandelte Oberfläche rasch und gründlich von den in Lösung gegangenen Schwermetallsalzen befreit wird und das Trocknen und Blankreiben vollständiger und reinlicher geschieht, als bei den üblichen Putzmitteln, bei denen nur eine reine Oberflächenwirkung der fein verteilten Stoffe gegenüber Schwermetallammoniaksalzen in Betracht kommt. Bei dem neuen Putzmittel tritt dagegen noch die basenaustauschende, vor allem die Schwermetallammoniakkomplexe austauschende Wirkung der Aluminatsilikate hinzu; es ist daher den bisher bekannten in ihrer raschen und guten sauberen Wirkung überlegen und deshalb auch im Gebrauch sparsamer und billiger. Sie kommen für alle die Metalle besonders in Frage, welche komplexe Metallammoniaksalze zu bilden vermögen, wie Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Silber usw. und deren Legierungen. Da, wo große Mengen bei wertvollen Sparmetallen in Frage kommen, lassen sich aus den verputzten Massen durch Austausch mit entsprechenden konzentrierten Alkalisalzlösungen, sowohl die wertvollen Metallsalzlösungen als auch das Aluminatsilikat regenerieren. K.

D. R. P. Nr. 337511 vom 19. Dezember 1919. Frau Lina Schmidt in Magdeburg. Verfahren zur Herstellung einer Paste zum Reinigen von Möbeln. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Paste zum Reinigen von Möbeln, Bilderrahmen oder anderen Hausgeräten, insbesondere aus Holz. Die Paste kann aber auch zum Entfernen von Schmutz von anderen Gegenständen, wie beispielsweise Linoleum, verwendet werden. Das Verfahren zur Herstellung einer Paste besteht nun im wesentlichen darin, daß man Seife mit etwas Wasser anmacht und die Seife zum Kochen bringt. In diesem Zustande wird dann Wachs, Bohnermasse, das zweckmäßig auch durch Erwärmen flüssig wird, beigemischt und dem Gemisch auch etwas Natron zugesetzt; während des Zusetzens der einzelnen Stoffe wird die Masse ständig gerührt, und auch nach dem Aufhören der Erwärmung, also während des Erkaltens, wird das Rühren fortgesetzt, bis die Masse verhältnismäßig plötzlich steif wird. Hierbei scheidet sich das überschüssige Wasser ab, und man läßt dann die Masse durch ein Tuch vollständig abtropfen. Es ergibt sich eine gelblich oder rötlich aussehende Masse von etwa butteriger Konsistenz. Die Zusammensetzung der Masse ist etwa derart, daß man 3,2 Teile Seife mit 2 Teilen Wasser mischt und diesen 8 Teile Wachs und etwa 1,8 Teile Natron zusetzt. Der Vorteil dieser Paste besteht darin, daß man sie in ganz dünner Schicht auf den zu reinigenden Gegenstand aufträgt, gut verreibt und dadurch die Schmutzteile entfernt. Man bekommt dann wieder eine klare, reine und blanke Holzfläche, ohne daß man das Reinigen mit Hilfe von Wasser oder anderen Flüssigkeiten vorzunehmen hat. Im Gegensatz zu anderen Pasten hat die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellte Paste den Vorteil, daß sie die Politur oder die Beize nicht fortnimmt und dadurch keine hellen Stellen hinterläßt. K.

Oesterr. Patent Nr. 80443. Firma Luftschiffbau Schütte-Lanz in Mannheim-Rheinau (Baden). Verfahren zur Nachbehandlung von mit Formaldehyd imprägnierten Hölzern. Die zu leimenden Stellen der mit Formaldehyd imprägnierten Holzgegenstände werden vor der Leimung mit einem alkalischen Oxydationsmittel (ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd) behandelt, um ihre Leimfähigkeit wieder herzustellen. K.

Oesterr. Patent Nr. 80816. Ingenieur Georg Schmaizl in Wien. Verfahren zur Erhöhung der Resonanz von Holzplatten. Die Holzplatten werden abwechselnd normaler und sehr tiefer Temperatur (— 250°) ausgesetzt. K.

Schweizer. Patent Nr. 82822. Eduard Häfliger in Luzern (Schweiz). Imprägniermasse für alle Holzarten. Die Masse besteht aus einer Lösung von 1 Teil Schwefel in 99 Teilen Mineralöl. K.

Schweizer. Patent Nr. 84103. Thurnherr & Co. in Davos-Platz (Schweiz). Imprägnierapparat. Auf einem Fahrzeug sind ein Behälter (luftdicht verschließbar) und eine Pumpe zur Erzeugung eines Ueberdruckes im Behälter angeordnet, derart, daß die Imprägnierflüssigkeit unter Druck den zu imprägnierenden (Telegraphen-) Stangen u. dgl. zugeführt wird. Eventuell ist neben der Luft- auch noch eine Flüssigkeitspumpe vorgesehen. K.

Schweizer. Patent Nr. 84104. Thurnherr & Co. in Davos-Platz (Schweiz). Anschlußstück für Imprägnieranlagen. Das Anschlußstück, das an die zu imprägnierenden Stangen und an die die Imprägnierflüssigkeit zuführende Leitung angeschlossen ist, weist eine Schraube auf, die zum Befestigen einer die Stirnseite der zu imprägnierenden Stange abdeckenden Platte dient und die eine Bohrung zum Zuleiten der Flüssigkeit hat. K.

Schweizer. Patent Nr. 84317. Ernst Damerau in Gaulsheim b. Bingen a. Rh. Verfahren, um harzhaltige Hölzer für Imprägniermittel aufnahmefähiger zu machen. Das Holz wird mit säurehaltigem Wasserdampf behandelt. K.

Schweizer. Patent Nr. 85910. Arentox-Company in Chicago. Imprägnierverfahren. Die zu imprägnierenden (Holz-) Gegenstände werden mit einer alkalisch reagierenden Lösung behandelt, die mindestens eine Zink-Ammoniumverbindung enthält und beim Trocknen der damit behandelten Gegenstände das Zink in unlöslicher, nicht hygroskopischer, mindestens teilweise aus Zinkoxyd bestehender Form abscheidet. K.

Brit. Patent Nr. 141727. Holzbearbeitungsgesellschaft m. b. H. und Dr. Kurt Haring in Hersfeld. Verfahren zum Trocknen von Holz. Das Holz wird allseitig der Wärme einer Heizquelle ausgesetzt und zwar wird letztere in möglichste Nähe gebracht. Die Temperatur wird stufenweise von 30—90° C gesteigert. Eventuell führt man das Verfahren im Vakuum durch und unterbricht es nach der ersten Stufe. K.

Brit. Patent Nr. 2084/1914. Robert Athelstan Marr n Norfolk (Virginia). Verfahren zum Konservieren von Holz. Das Holz wird in ein Bad von geschmolzenem Paraffinwachs, Naphthalin und Kieselgur eingetaucht. K.

Brit. Patent Nr. 4419/1914. Max Wolff in London. Drucktinte. Man mischt Kieselgur, Harzöl, Rohpetroleum, Ruß und Anilinfarben. K.

Brit. Patent Nr. 10497/1914. Sigmund Schwimmer in Budapest. Ein nichtentzündliches und nichtexplodierendes Lösungsmittel für getrocknete Oelfarbe, Lacke oder Firnis. Das Lösungsmittel besteht aus einem Gemisch von Tetrachloräthan mit einem oder mehreren halogenisierten Kohlenwasserstoffen oder halogenisierten Substitutionsprodukten der aliphatischen oder aromatischen Reihe, Paraffin, Kolophonium, Teerölen oder dgl. K.

Brit. Patent Nr. 13546/1915. Firma Carl Still in Recklinghausen, Westfalen. Verfahren zur Zerkleinerung von Hartpech u dgl. In Schalen, in die das Hartpech oder dgl. in flüssigem Zustande einfließt, werden Ketten in Serpentinlinien gelegt und nach Erstarren des Peches herausgezogen, so daß das letztere zerbrochen wird. K.

Brit. Patent Nr. 14630/1914. Timothy Josef Murtha in New York. Gemisch zum Behandeln von Glasflächen. Um Glasflächen vor Feuchtigkeitsniederschlägen zu schützen, bestreicht man erstere mit einem Gemisch von Wasser, Seife, Ulmenrinde, Quillayarinde, Glyzerin, Potasche, Ammoniakwasser, Kochsalz und Alkohol. K.

Brit. Patent Nr. 16743/1914. Kenichi Miyazaki in Tokio. Verfahren zur Herstellung einer lackierten Zinnplatte. Eine Zinnplatte wird mit einem Lack aus der rhus vernicifera mit Zusatz von wenig Schellack überzogen, in eine feuchte Kammer gebracht und schließlich bei 120—180° C erhitzt und getrocknet. Die Platte ist widerstandsfähig gegen Säure, Alkali, Tanninusw. K.

Brit. Patent Nr. 22289/1914. Morris Regan in Fleetwood (Lankaster). Ein Korrosionverhinderndes Mittel für Dampfmaschinenplatten und Rohre. Das Mittel besteht aus 1 Quart Wasser, 3 ℔ pulverisierter Kreide, 1/2 ℔ Soda, 1/2 ℔ Seifenpulver und 1/4 ℔ Borax. Das gekochte Gemisch wird mit 2000 Gallonen Wasser beim Gebrauch verdünnt. K.

Brit. Patent Nr. 22533/1914. George Carter, Leeds, York. Antiätzmittel. Man löst Harz (Kolophonium) 100 Unzen, in 100 Unzen Petroleumbenzin und setzt 5 Unzen eines flüssigen Tranes (Sikkativ) und 1/2—1/2 eines festen spirituslöslichen Rots hinzu. K.

Brit. Patent Nr. 23376/1914. De Bataafsche Petroleum Maatschappy im Haag. Verfahren zur Herstellung trocknender Oele aus Destillationsprodukten von Mineralölen. Es wird ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Chlorierung und Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Mineralöldestillationsprodukten gewonnen. K.

Brit. Patent Nr. 23411/1914. John Johnson Owen in Liverpool. Verfahren zum Reifen von Holz. Das Holz wird in einer geschlossenen Kammer mit Dampf behandelt, getrocknet und dann der Einwirkung von Holz-, Kohle, Koks oder dgl. -destillationsprodukten (Kohlenwasserstoffe) ausgesetzt. K.

Brit. Patent Nr 24125/1913. The British Patent Surbite Company, Limited in London. Verfahren zur Herstellung eines Metallanstriches. Man stellt für das Metallpulver eine Lösung von Schellack in Methylalkohol und Naphtha her und setzt Mastixgummi zu, filtriert und fügt das Metallpulver zu. K.

Brit. Patent Nr. 784/1915. James Edward Cunningham in Sidney. Verfahren, um Holz vor Bohrinsekten zu schützen. Das Holz wird zunächst mit Petroleum, Kreosotteer oder einem entzündbaren Oel imprägniert und dann mit einer Lampe auf der Oberfläche des Holzes eine Kohleschicht erzeugt. K.

Amerikan. Patent Nr. 1356380. Arthur N. Mc. Kay und William L. Willis in Houston, Texas. Flüssige Ueberzugsmischung. Teer, Oel und Holderöl werden mit kaustischem Alkali, Kaliumpermanganat und in Wasser gelöschtem Kalk gemischt und bis zur Verdampfung des Wassers erhitzt. K.

Amerikan. Patent Nr. 1358870. James C. Nolan in Wien. Anstrichmittel. Das Mittel besteht aus Kohlenteer, Zement, Paraffin, Mennige, Schwefel, Kochsalz und Pech. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Brit. Patent Nr. 2070 vom 26. Januar 1914. Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in London. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen aus natürlichem oder synthetischem Kautschuk. Man erwärmt eine Kautschuklösung mit Schwefeldioxyd im geschlossenen Gefäß auf etwa 40°. Nach dem Entfernen des im Ueberschuß vorhandenen Schwefeldioxyds erhält man eine Lösung, deren Viskosität höher ist als die der ursprünglichen Lösung. Fr.

Brit. Patent Nr. 3632 vom 12. Februar 1914. Newton Wood Barritt. Verfahren zum Koagulieren von Kautschukmilch. Latex wird unter vermindertem Druck und bei 50° nicht überschreitenden Temperaturen eingedampft, der konzentrierte Latex wird dann in dünnen Schichten auf drehenden Walzen durch Essigsäuredämpfe und Rauch koaguliert. Fr.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die **Atlas-A.-G.** Chemische Fabrik in Mölkau bei Leipzig hat den Betrieb der bisher von der Firma Atlas-Werke Pöhler & Co. in Leipzig-Stötteritz betriebenen Spezialfabrik für chemische Präparate (besonders Klebstoffe) übernommen.

Rohstoff-Veredelungs-Gesellschaft mit beschränkter Haftung. Durch Gesellschafterbeschluß vom 25 Februar 1921 ist das Stammkapital der Gesellschaft um 80000 M. auf 160000 M. erhöht worden. Jeder Geschäftsführer ist allein vertretungsberechtigt, Hermann Plauson, Ingenieur zu Hamburg, ist zum weiteren Geschäftsführer bestellt worden. Der Gesellschafter Plauson verpflichtet sich, das Lizenzrecht für ein auf den Namen Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H. Hamburg beim Patentamt angemeldetes Verfahren zur Herstellung kolloidaler Dispersionen aus Harzen, Pechen und Wachsen, einschließlich sämtlicher Verbesserungen aller im Gründungsvertrag genannten Verfahren zur fabrikmäßigen Ausbeutung in dem Fabrikbetriebe der Rohstoff-Veredelungs-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Deutschland einzubringen. Der Wert dieser Einlage ist auf 32000 M. festgesetzt worden und wird dieser Betrag dem Gesellschafter Plauson als voll eingezahlte Stammeinlage angerechnet.

Technische Notizen.

Auf Eichenholz matte Farbwirkungen ohne Räucherung lassen sich in folgender Weise erzielen: Das vorher gut geschliffene Holz wird zunächst mittels eines Pinsels mit einer Aralizarolbeize vorbehandelt, also gewissermaßen grundiert. Nach dem Trocknen werden die Flächen mit einer Arizarol-Eichenbeize mittels Schwammes oder Beizlappens naß und gleichmäßig überzogen und gleich verrieben. Der Beizton entwickelt sich nach Ablauf von 12 bis 24 Stunden. Die Holzflächen werden zum Schluß noch mit stumpfem Sandpapier abgeschliffen und energisch gebürstet, bis der matte Glanz zur Geltung kommt. Wird ein höherer Glanz gewünscht, dann benutzt man als Ueberzug eine farblose Schellackmattierung oder gebleichte Politur. T. I. K. M.

Das Holzimprägnierungsmittel Basilit (D. R. P. und Auslandspatente) der Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer enthält als wirksame Bestandteile Dinitrophenol-Anilin (etwa 20 Prozent) und Fluornatrium (etwa 80 Prozent). Die pilzwidrigen Eigenschaften beider Anteile sind seit langem bekannt, namentlich haben sich die Dinitrophenolverbindungen bei den wiederholten Untersuchungen sämtlicher namhaften Fachgelehrten als die weitaus wirksamsten Pilzbekämpfungsmittel erwiesen, die selbst dem Sublimat um ein Mehrfaches überlegen sind. Die Anwendung des Dinitrophenols in Form seines Anilinsalzes hat folgende Vorzüge: Während das freie Dinitrophenol infolge seiner sehr geringen Löslichkeit und seiner Einwirkung auf Eisen technische Unzuträglichkeiten verursacht, sind seine Alkalisalze wiederum zu leicht löslich, d. h. zu leicht aus dem Holze auslaugbar, und außerdem in festem Zustand explosiv. Das unexplosive Anilinsalz dagegen ist bei mittlerer Temperatur hinreichend in Wasser löslich, um in mehr als genügender Menge in das Holz eingeführt werden zu können; hat es sich aber nach dem Eintrocknen einmal fest innerhalb des Holzes abgeschieden, so geht es nur äußerst langsam wieder in Lösung und setzt daher der auswaschenden Wirkung atmosphärischer Niederschläge o. dgl. nachhaltigen Widerstand entgegen. Wegen der hohen spezifischen Wirkung der Verbindung machen jedoch die durch den Feuchtigkeitsgehalt des Holzes entstehenden verdünnten Lösungen trotzdem jedes Pilzwachstum unmöglich. Auch in dieser Beziehung unterscheidet sich das Dinitrophenolanilin vorteilhaft vom Sublimat, das an sich bedeutend leichter löslich und demgemäß auslaugbar ist (Löslichkeit des Dinitrophenolanilins bei Zimmertemperatur 0,5 Prozent, die des Sublimats 4,6 Prozent), zum Teil aber im Holz in ganz unlöslichen Zustand übergeht und dieses dann auch nicht mehr gegen Pilzbefall schützt.



Im Gegensatz zu Sublimat eignet sich Basilit vornehmlich zur Kesselimprägnierung unter Druck, und zwar sowohl für Telegraphenstangen und Leitungsmasten wie für Grubenhölzer.

Basilit ist seit 1910 von Postverwaltungen zugelassen. Statistische Aufzeichnungen ergaben für mit Basilit getränkte Telegraphenstangen in den ersten 6 Beobachtungsjahren einen Gesamtabfall von 1,6 Prozent gegenüber 22,8 Prozent bei mit Kupfervitriol nach dem Boucherieverfahren imprägnierten Stangen. Da die Lebensdauer dieser letzteren nach der deutschen Reichspoststatistik keine sehr viel kürzere ist als die der Sublimatstangen (im Mittel 13 bezw. 16 Jahre), so läßt sich aus obigen Zahlen voraussehen, daß die Lebensdauer der mit Basilit geschützten Stangen auch die der mit Sublimat behandelten erheblich übertreffen wird.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12o, 11. O. 10555. Oelwerke Germania G. m. b. H., Emmerich a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von Fettsäureestern. 25. III. 13.

22i, 2. H. 78214. E. de Haën Chemische Fabrik „List" G. m. b. H., Seelze b. Hannover. Verfahren zur Herstellung von flüssigen Kitt- und Klebemitteln. 2. IX. 19.

22i, 1. S. 53787. Dipl.-Ing. Dr. Max Speter, Stadt Wehlen a. E., Sächs. Schweiz. Verfahren zur Herstellung einer Kitt-, Wachs- und Siegellackmasse aus Naphthensäure. 22. VII. 20.

23c, 2. L. 48430. Alwin Loewenthal, Charlottenburg. Verfahren, um Oele wasserlöslich oder mit Wasser emulgierbar zu machen. 17. VI. 19.

38h, 4. O. 11650. Marius Paul Otto, Paris. Vorrichtung zur Behandlung von Holz mittels Wärme und Ozon. 14. VI. 20. Frankreich 17. IV. 19.

Erteilungen:

22f, 10. 337992. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Cadmiumrotfarben. 4. IX. 19.

22h, 1. 337903. John Robert Köhler, Stockholm. Verfahren zur Herstellung eines Schellackersatzes. 24. XI. 17. Schweden 23. X. 17.

22h, 1. 337993. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von harzartigen Produkten. 14. VI. 19.

22h, 3. 337955. Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Firnissen und Lacken aller Art. 24. IV. 18.

23b, 1. 338036. Dr. Meilich Melamid und Louis Grötzinger, Freiburg i. Br. Verfahren zur Herstellung von Harzölen. 5. IV. 17.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

1. Augustheft 1921

Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90 ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d Bezng sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26.

11. Jahrg. Nr. 15

INHALT:

Ueber die Rückgewinnung flüchtiger Stoffe durch Absorption.

Von G. Weißenberger.
(Technische Hochschule Wien.)

Das Verfahren der Wiedergwinnung mittels Absorption der Lösungsmitteldämpfe wurde bisher immer dort angewendet, wo eine beträchtliche Verdünnung der Dämpfe vorlag oder doch der überwiegende Anteil in diesem Zustand gewonnen wurde. Solche verdünnte Dämpfe werden aus den Arbeitsräumen erhalten, in denen die flüchtigen Stoffe erzeugt, verarbeitet oder angewendet werden, während aus den Arbeitsapparaten selbst Dämpfe in konzentrierter Form entspringen. Für die Wiedergewinnung dieser letzteren, z. B. der Dämpfe aus Vakuumknetern oder aus der Abluft von geschlossenen Trocknungsanlagen hat man sich zumeist der Kondensation durch Unterkühlung bedient. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß Flüssigkeitsgemische erhalten werden, die entweder nach bestimmter Aufbesserung direkt wieder in den Betrieb eingestellt werden können, oder aber bei der Zerlegung durch Destillation infolge ihrer Konzentration wenig Kosten verursachen, da keine Trägersubstanz vorhanden ist, welche die flüchtigen Stoffe verdünnt und daher kein unproduktives Flüssigkeitsvolumen mit erwärmt werden muß. Trotzdem ist das Verfahren der Kondensation nur dann rationell, wenn sich der Prozeß im Hinblick auf die Trockenluft als Kreisprozeß einrichten läßt. Man kann zwar durch hinreichend tiefe Abkühlung jeden beliebigen Grad der Vollkommenheit in der Abtrennung der flüchtigen Stoffe erzielen, doch steigen die Kosten der Kalorie mit sinkender Temperatur sehr beträchtlich an. Man muß sich daher, um billig zu arbeiten, in möglichst hohen Temperaturgebieten halten. Anderseits wird der Prozeß durch zu geringe Kondensation wieder verteuert, denn die von der Kühlung zurückkehrende Luft wird nach entsprechender Erwärmung wieder in den Prozeß eingeführt. War nun die Kondensation ungenügend, so enthält die Luft nicht unbeträchtliche Mengen von Dämpfen und das Konzentrationsgefälle zwischen Trocknungsluft und zu trocknendem Material wird kleiner, d. h. die Trocknungsdauer wird unter sonst gleichbleibenden Umständen verlängert. Die Ersparnis an Kalorien bei der Kondensation verursacht demnach eine Mehrausgabe an Kalorien bei der Verflüchtigung der Lösungsmittel. Es gibt also für jeden Fabrikationsvorgang ein Optimum der Kondensationstemperatur, dessen Lage sich nach den besonderen örtlichen Verhältnissen richtet und im wesentlichen von den Preisen der Kalorie bei den verschiedenen Temperaturen abhängt. Die Betriebsverhältnisse in einer österreichischen Anlage, welche der Rückgewinnung von Alkohol- und Azetondämpfen aus Pulvermassen diente, stellten sich folgendermaßen: Die höchste Lufttemperatur im Kreislauf betrug 90° C (Erhitzung durch indirekten Dampf), die tiefste Temperatur war — 48° C (Abkühlung durch verdampfendes Ammoniak). Bei der Kondensationstemperatur betrugen die Partialspannungen der erhaltenen Dämpfe:

	Wasser	Alkohol	Azeton
Dampfspannung in Atmosph.:	sehr klein	ca. 0,0005	ca. 0,003

Im Kubikmeter der Trockenluft waren nach dem Austritt aus den Kälteapparaten durchschnittlich (als Mittel aus wiederholten Messungen) noch vorhanden:

Wasser 0,1 g   Alkohol 2,4 g   Azeton 9 g

(Mit diesen Dämpfen beladen, trat die Trockenluft wieder in den Trocknungsraum ein.)

Bei der Anwendung eines Kreisprozesses kommt man mit einem sehr geringen Luftquantum aus und kann daher auch auf tiefere Temperaturen gehen. Anders ist es, wenn man mit Abluft zu arbeiten gezwungen ist. Durch sorgfältigen Wärmeaustausch zwischen der eintretenden und der austretenden Luft kann man zwar die Verluste auf ein Minimum herabdrücken, aber sie sind natürlich um so größer, je mehr Luft in der Zeiteinheit durch die Kühlapparate geht.

Beim Abluftverfahren sind immer große Luftmengen zu bewältigen, da die Frischluft in keiner Weise vorgetrocknet wird. Es ist daher nicht möglich, mit der Temperatur so tief herabzugehen, wie im Kreisprozeß und die Tension der zurückbleibenden Dämpfe ist größer als dort. Diese Dämpfe gehen nicht mehr in den Kreislauf zurück, sondern verlassen die Apparate ins Freie; sie sind verloren. In der oben erwähnten Fabrik waren die Betriebsverhältnisse einer solchen Anlage wie folgt: Höchste Lufttemperatur 65° C, tiefste Temperatur —30°, die Tension der Dämpfe in der Abluft:

	Wasser	Alkohol	Azeton
	0,00044 atm.	0,0021 atm.	0,012 atm.
daher im Kubikmeter Luft:	0.4 g	6 g	35 g

Wie ersichtlich, geht bei dieser Art der Anordnung eine nicht unbeträchtliche Menge von flüchtigen Stoffen verloren. Während von der gesamten Lösungsmittelmenge, die in den Kreisprozeß eingeführt wird, bei zweckentsprechender Anordnung bis zu 98 Prozent rückgewonnen werden, beträgt der gleiche Faktor beim Abluftverfahren unter normalen Betriebsverhältnissen nur etwa 75 Prozent.

Diese Zahlen ergeben noch kein vollständiges Bild des Gesamtbetriebes. Die Stellen, an denen Lösungsmitteldämpfe in konzentrierter Form gewonnen werden können, sind gering und die Menge der an diesen Stellen, zumeist den Trocknungen, verflüchtigten Stoffe ist nicht die Hauptmenge, sondern kleiner als der Verlust an allen übrigen Arbeitsstellen. In der mehrfach erwähnten Fabrik betrug der Verlust an Lösungsmitteln in den Arbeitsräumen 76 Prozent der insgesamt aufgewendeten Menge, in den Trocknungen verdampften bloß 24 Prozent. Nur auf diesen letzten Teil, der in konzentrierter Form vorhanden ist, kann die Rückgewinnung mittels Kondensation Anwendung finden, wobei im Kreisprozeß ein sehr vollständiger, im Abluftverfahren ein weniger guter Erfolg zu erzielen ist.

Auf die verdünnten Dämpfe der Arbeitsräume ist das Kondensationsverfahren nicht anzuwenden. Und gerade hier traten die empfindlichsten Verluste auf, die man gewöhnlich zu unterschätzen geneigt ist. Mitunter enthält die Luft in weitem Umkreis um die Objekte noch Dämpfe und eingehende Untersuchungen, welche mit Hilfe des Haberschen Gasinterferometers in solchen Betrieben vorgenommen worden sind, haben gezeigt, daß sich noch in beträchtlicher Entfernung die fremden Stoffe in der Luft deutlich nachweisen lassen. Für die Rückgewinnung aus der Atmosphäre der Arbeitsräume kommt nur ein Absorptionsverfahren in Betracht, da die Abkühlung so großer Luftmassen zu große kalorische Verluste mit sich bringen und außerdem der größte Teil der Lösungsmittel mit den Abgasen die Apparate verlassen würde.

Die Aufnahme der flüchtigen Stoffe in einem Absorptionsmittel kann entweder dadurch geschehen, daß eine bloße Auflösung stattfindet; dann gehorcht der Vorgang streng dem Henryschen Gesetz und man kann jeweils die Gleichgewichtsverhältnisse und den Verlauf des Prozesses mit Hilfe des Ansatzes berechnen

$$c = \frac{qk}{qk + 1},$$

worin q die Menge des Absorbens in kg pro m³ Luft, k den Absorptionskoeffizienten und c die Konzentration des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit nach Einstellung des Gleichgewichtes bedeuten. Je größer die Konstante k ist, desto günstiger wird sich das angewendete Absorptionsmittel bewähren; da k für ein bestimmtes Absorptionsmittel jedem Stoff gegenüber einen anderen Wert besitzt, wird man für jeden Lösungsmitteldampf ein besonderes Absorptionsmittel verwenden müssen, und wenn es sich darum handelt, ein Gemenge von zwei oder mehreren Stoffen zu absorbieren, wird sich der verschiedene Wert der Konstante in einem verschiedenen Effekt der Absorptionseinrichtung hinsichtlich der Komponenten des Dampfes äußern. Bei der Aufnahme von Dämpfen durch Flüssigkeiten wird eine gewisse Wärmemenge frei, die sowohl von der Natur der Dämpfe als auch von der des Absorbens abhängt. Diese Wärmemenge ist im allgemeinen gering. Wenn die Dämpfe aus dem Lösungsmittel wieder entbunden werden sollen, muß theoretisch eine gleichgroße Wärmemenge, vermehrt um die Differenz der Verdampfungswärme und des Wärmeinhaltes bei den verschiedenen Temperaturen zur Anwendung kommen. Praktisch kommt natürlich auch der große Wärmebedarf dazu, welcher erforderlich ist, um die Masse des Absorbens zu erwärmen, und da diese Wärme nicht vollkommen zurückgewonnen werden kann, ergibt sich daraus ein Verlust. Der auf diese Weise eintretende Verlust kann den Destillationsaufwand leicht übersteigen.

Wenn bei der Aufnahme des flüchtigen Stoffes keinerlei Veränderungen im Absorbens eintreten, läßt sich der Prozeß rechnerisch leicht überprüfen. Er wird aber sofort kompliziert zu übersehen, wenn die Auflösung der Dämpfe von Konstitutionsänderungen begleitet wird. Die einfachste Aenderung, welche eintreten kann, ist die Aufhebung einer Assoziation. Die meisten organischen Lösungsmittel lassen im gewöhnlichen Zustand eine Häufung der Moleküle zu Komplexen erkennen. Wenn eine solche Flüssigkeit die Dämpfe einer anderen aufnimmt, werden gleichzeitig die assoziierten Moleküle getrennt, was thermisch einen Wärmeverbrauch zur Folge hat. Der äußere thermische Effekt der Auflösung wird daher herabgesetzt. Der Absorptionsvorgang ist von einer geringeren Wärmetönung begleitet. Die Zerlegung des Flüssigkeitsgemisches in seine Komponenten erfordert hingegen den unveränderten Wärmeaufwand. Der entgegengesetzte Effekt tritt ein, wenn der Dampf und das Absorbens die Neigung besitzen, miteinander in chemische Verbindung zu treten. In der Mehrzahl der Fälle ist es eine lockere Additionsverbindung, welche sich bei niedriger Temperatur bildet und bei höherer Temperatur leicht wieder zerfällt, ohne tiefere chemische Veränderungen hervorgerufen zu haben. Die Wärmetönung ist in diesem Fall positiv und addiert sich derjenigen, welche durch die Auflösung veranlaßt wird. Da gleichzeitig mit der Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit die Dampfspannung der gelösten Verbindung zunimmt und somit die Aufnahmefähigkeit herabgesetzt wird, macht die Bildung von Komplexverbindungen häufig eine Kühlung des Absorbens notwendig. Die Zerlegung der Gemische erfordert natürlich eine höhere Wärmezufuhr, sie bietet aber einen anderen technischen Vorteil. Einerseits wird durch die Rekuperation der bei der Absorption auftretenden Wärme eine Ersparnis erreicht, so daß nur die technisch unvermeidlichen Transformationsverluste aufzubringen sind, anderseits destilliert die Hauptmenge der gelösten Flüssigkeit in einem sehr engen Temperaturintervall über. Beim Auftreten von Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem verliert das Henrysche Gesetz seine Gültigkeit. Auch hier kann zwar die Gleichung $c = \frac{qk}{qk + 1}$ verwendet werden, doch ist k keine Konstante mehr, sondern muß von Fall zu Fall aus den Dampfdruckmessungen entnommen werden. Da es sich bei den betrachteten Absorptionsmitteln nur um lockere Verbindungen handelt, ist der Uebergang von der bloßen Auflösung zur Bindung ein allmählicher und man erhält für die Tension an Stelle der gradlinigen Funktion eine mehr oder weniger gekrümmte Kurve. Bestimmt man nun bei aufeinander folgenden Temperaturen ohne Fraktionierung der Dämpfe den übergehenden Anteil, die Ausbeute an Destillat, so ergibt sich eine S-förmige Kurve, die in

einem bestimmten Punkt stark ansteigt und daraufhin ebenso schnell wieder verflacht, mit anderen Worten, die Siedegrenzen sind schärfer ausgeprägt, als es bei der Destillation von einfachen Flüssigkeitsgemischen der Fall ist. Dabei ist es nicht notwendig, daß die Entbindungstemperatur der Dämpfe mit der Siedetemperatur des gelösten Stoffes zusammenfällt; zumeist ist letzteres nicht der Fall. Wenn nun die Entbindungstemperatur höher liegt als die Siedetemperatur des entbundenen Anteils, können die Destillationsgrenzen sehr scharf werden. Um den Vorteil richtig ausnützen zu können, wird man daher ein Absorptionsmittel anwenden müssen, dessen Siedetemperatur von der Entbindungstemperatur des aufzunehmenden Stoffes genügend weit entfernt liegt, eine Forderung, die sehr schwer erfüllbar erscheint, jedoch, wie weiter unten ausgeführt werden soll, praktisch in zufriedenstellender Weise lösbar ist.

In manchen Fällen findet zwischen Lösungsmittel und Gelöstem eine tiefergehende chemische Reaktion statt, wie z. B. bei der Absorption von Alkylformiatdämpfen in wässerigen alkalischen Lösungen nach Duclaux[1]). Die Uebergänge vom Gebiet lockerer Doppelverbindungen in das chemischer Umsetzungen sind wieder ganz allmählich. In diesem Gebiet haben wir jedoch bedeutende Wärmetönungen und die Rückgewinnung kann nicht mehr durch bloße Wärmezufuhr erfolgen, sondern erfordert gleichzeitig chemische Eingriffe, z. B. Ansäuern der Lösung, die einen erhöhten Material-, bezw. Energieaufwand mit sich bringen. Allerdings wirken Absortionsverfahren, denen chemische Reaktionen zugrunde liegen, außerordentlich vollkommen, da die Dampftension des flüchtigen Stoffes praktisch vollkommen verschwindet.

Im Lauf der Zeit sind sehr viele Absorptionsverfahren vorgeschlagen worden und zum Teil auch zur Ausführung gelangt, wovon Hegel[2]) ein sehr vollständiges Bild gibt. Als Beispiele für Fall 1, reine Auflösung, sei auf die Absorption von Alkoholdämpfen durch Wasser hingewiesen, ein Verfahren, das noch vielfach in Gebrauch steht, Fall 2, Aufhebung der Assoziation, wird durch Nitrobenzol als Waschflüssigkeit nach Chandellon[3]) und Bergé[4]) dargestellt, die Aufnahme von Azeton in Bisulfit fällt unter Fall 3 und Fall 4 wird durch das Verfahren Duclaux repräsentiert.

[1]) Franz. Pat. Nr. 439721.
[2]) Kunststoffe 10, 25 (1920).

Wenn man nun die einzelnen Arten der Rückgewinnung durch Absorption gegeneinander abwägt, ergibt sich, daß die größten technischen Vorteile von den Verfahren der dritten Gruppe erwartet werden dürfen, vorausgesetzt, daß alle günstigen Momente zusammentreffen. Wenn eine bestimmte Substanz zur Rückgewinnung gelangen soll, muß für sie zunächst ein Stoff gefunden werden, welcher Neigung zum Eingehen lockerer Verbindungen mit der aufzufangenden Substanz besitzt. Unter mehreren Stoffen wird derjenige der beste sein, bei welchem die Zerfallstemperatur der gebildeten Verbindung genügenden Abstand von der Siedetemperatur des Absorbens hat, die Zerlegung also ohne Schwierigkeiten vor sich geht. Gewöhnlich kommen noch Komplikationen dazu Eine Substanz, welche sehr häufig zur Rückgewinnung gelangt, ist Azeton. Die Ketone, welche die Gruppe CH_3 — CO — enthalten, geben mit Natriumbisulfit Doppelverbindungen vom Typus

$$R\,(CH_3)\,C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OSO_2\,Na\end{matrix}$$

Demnach eignet sich Bisulfitlösung zur Absorption von Azeton. Um den Keton wieder frei zu machen, muß man, der Flüchtigkeit der schwefeligen Säure wegen, zuerst mit Soda neutralisieren, dann destillieren. Zur Regenerierung ist Ansäuren erforderlich. Wiewohl also die Absorption glatt erfolgt, ist infolge der Gasabspaltung aus dem Absorbens vor Erreichung der Entbindungstemparatur die Zerlegung durch einfaches Erwärmen nicht durchführbar und erfordert kostspielige, chemische Vorkehrungen.

(Schluß folgt.)

[3]) D. R. P. Nr. 251913.
[4]) Belg. Pat. Nr. 250816.

Verwendungen der Zellstoff-Ablaugen.

Von Louis Edgar Andés. (Fortsetzung.)

Ueber Verwendung der Ablauge als Bindemittel für Straßenstaub, also zur Instandhaltung chaussierter Verkehrswege berichtete der seither verstorbene Professor Dr. Rohland-Stuttgart in der Zeitschrift für öffentliche Chemie, XXX, Heft IX, 1915, wobei die in Gebrauch genommene Ablauge folgende Zusammensetzung aufwies:

5 Prozent Lignin und dessen Zersetzungsprodukte,
0,2—, 0,3 — schweflige Säure,
0,15 Proteine,
3,25 Kohlehydrate,
0,03 Harz und Wachs und
0,9 Prozent Kalk; ein großer Teil der in der Ablauge enthaltenen Substanzen ist kolloidaler Natur, wie Lignin, Kohlehydrate, Harz, Wachs und Proteine. Die Anwendung als Staubbindemittel ist einfach, wenn auch die Voraussetzungen Rohlands hinsichtlich des Preises — sie würden unentgeltlich abgegeben — nicht mehr zutreffen. Es wird die Staub- und Schmutzschicht von der Straße entfernt, darauf wird durch Wassersprengwagen die Flüssigkeit aufgebracht; es bildet sich ein harziger Ueberzug über die Oberfläche der Straßendecke, der bei trockenem Wetter längere Zeit anhält. Demnach ist Zellstoffablauge zweifellos ein sehr billiges (damals wohl noch) Staubbindemittel; sein Vorzug ist sein Gehalt an Kolloiden, welche die Elastizität der Fahrbahn bewirken, da ja Kolloidalität und Elastizität, neben Plastizität, in engster Beziehung zueinander stehen. Diese erhöhte Elastizität ist für Rad- und Motorfahrer und auch Automobile jeder Art sehr günstig.

Bei feuchtem Wetter tritt zwar auch Schlammbildung auf, da aber die kolloiden Substanzen ein großes Wasseraufnahmsvermögen, das mit Quellung verbunden ist, besitzen, so erfolgt das Trocknen immer wieder sehr rasch Ein weiterer Vorzug ist, daß Schuhzeug, Eisenteile, beispielsweise die Hufeisen, ferner die Kautschukbereifung der Räder, soweit bisherige Beobachtungen ergaben, nicht angegriffen werden. Die Staubbindung ist vollkommen, die kolloiden Stoffe werden nach dem Besprengen allmählich koaguliert und binden dabei die Staubteilchen. Als ein Nachteil kann der Gehalt an schwefliger Säure angegeben werden, der 0,2 bis 0,3 Prozent beträgt und die an der Straße stehenden Pflanzen beschädigen könnte. Indessen doch nur dort, wo die Flüssigkeit etwa die Böschungen hinabfließen kann. Die Lauge ist auch bei Pflasterungen und Wasseraufschüttungen verwendbar, indem die Pflasterfugen damit ausgegossen und die Aufschüttungen damit übergossen werden. Um aber die Lauge auch auf weitere Entfernungen behufs Frachtersparnis transportieren zu können, wendet man an ihrer Stelle das noch zu erwähnende Zellpech an; dieses, das noch 10 Prozent Wasser enthält, wird am Gebrauchsorte wieder in Wasser gelöst und es sind von demselben ungefähr 5 bis 20 Prozent



für 100 kg Flüssigkeit notwendig. Man hat berechnet, daß im Durchschnitt pro Jahr und Quadratmeter bei mittlerer Staubmenge bis zu 3/4 kg der Lauge benötigt werden und es dauert die Wirkung der einmal in Anwendung gebrachten Flüssigkeit etwa zwei bis sechs Wochen. Sind 3/4 kg pro Quadratmeter auf die Straßenfläche aufgebracht worden, so wird die Befeuchtung mit Wasser allein bewirkt. Das Präparat wirkt vermöge der Kolloide auch hygroskopisch und dabei schalldämpfend. Im Verlauf von ein bis zwei Jahren wird bei fortgesetzter regelmäßiger Besprengung die Straßendecke vollständig mit den Kolloiden überzogen, die Unterhaltungskosten vermindern sich und die Lebensdauer der Straße wird erhöht.

Alle bisher angegebenen Verwendungsmöglichkeiten, bei bereits mehr oder wenigermit Erfolg durchgeführten Arten der Ausnützung dieses Abfallproduktes beziehen sich nur auf rein technische Zwecke; von ganz besonderer Wichtigkeit aber unter den derzeitigen Verhältnissen, die überall und in allem unsere Notlage zum Ausdruck bringen, wäre die Verwendung zu Ernährungsprodukten sowohl für Menschen als auch für Tiere. Es ist mit besonderer Befriedigung festzustellen, daß auch diesbezüglich der Weg der Verarbeitung der Zellstoffablaugen bereits mit einigem Erfolg beschritten wurde, und sind die noch folgenden Ausführungen diesem Gebiete gewidmet. Insbesonders sind es drei Verfahren, die Erzeugung von Fetthefe, Futtermitteln und Alkohol, bzw. Zucker, die die vollste Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen dürften.

Bei der Herstellung von Fetthefe, die als Nährmittel zu dienen bestimmt ist, und aus der zirka 350.000 Kalorien gegenüber 75.000 Kalorien bei der Spiritusdarstellung gewonnen werden sollen, wird die Ablauge bereits zur Anwendung empfohlen. Die Richtigkeit dieser Angaben vorausgesetzt (Brennerei-Zeitung) würde es eine Selbstverständlichkeit sein, das Abfallprodukt einzig und allein dieser Verwendung zuzuführen. Im Laboratoriumsversuch soll sich das neue Verfahren durchaus bewährt haben. Es wird der Fettgehalt des Pilzes mit 25 bis 30% angegeben.

Die Schwierigkeit liegt in der Hauptsache darin, daß der Pilz nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit wächst, daß somit für eine ins Gewicht fallende Produktion die Anlagekosten außerordentlich hoch ausfallen müssen. Es sei davon abgesehen, daß die Ernte der Pilze sowie die notwendige Vermeidung aller Infektionsgefahren und schließlich auch die Gewinnung des Fettes aus dem Pilze nicht leicht sind und wohl ebenfalls Kosten verursachen werden, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark beeinträchtigen. Aber es ist zu beachten, daß die Entwicklungsdauer bis zur Ernte fünf Tage beträgt, während bei der Mineralhefefabrikation alle acht Stunden eine Ernte stattfinden kann. Der Produktionsprozeß erfordert somit die fünfzehnfache Zeit, wodurch naturgemäß die Größe der Anlage bei gleich hoher Produktion ungefähr proportional wächst. Aus dieser Betrachtung geht für den Fachmann hervor, daß das Fett, welches aus dem Pilz gewonnen werden kann, sehr teuer werden dürfte. Wenn man auch annimmt, daß die Sulfitablauge sehr wohlfeil geliefert werden könnte, was dermalen nicht einmal zutrifft, so wird durch die Notwendigkeit ihrer Neutralisation der Preis nicht unwesentlich verteuert. Eine überschlägige Kostenbilanz nach dem derzeitigen Stand der Fetthefefabrikation ergibt folgendes: Zur Züchtung von 100 kg getrockneten Fettpilzen mit 10% Wasser sind erforderlich:

1. ungefähr 10 cbm Sulfitablauge,
2. „ 3 kg Superphosphat,
3. „ 7 kg Harnstoff,
4. „ 4,5 kg Chlorkalium und
5. „ 2,5 kg Magnesiumsulfat.

Nimmt man an, daß das Kubikmeter Sulfitablauge ungefähr 55 Mark und die Neutralisationskosten pro 1 kg Fett und die Neutralisation der 10 cbm nur 5 Mark kosten, ferner daß die anderen Nährstoffe pro 1 kg Fett etwa 2,80 Mark betragen, das heißt, wenn aus dem Fettpilz zirka 25 kg Fett gewonnen werden können. Dazu kommen noch die Herstellungskosten, welche sich aus der Amortisation der Anlage und deren Verzinsung, aus dem Unterhalt derselben, den Arbeitslöhnen, den Verwaltungskosten, den sonstigen Betriebskosten, aus Steuern und Abgaben zusammensetzen. Die weiteren Ausführungen in der Abhandlung betreffen dann die Anlagekosten selbst und schließen damit, daß das Kilogramm Fett immerhin 5 Mark kosten würde, somit eine Eignung als billiges Volksnahrungsmittel in Frage gestellt wäre.

Von König (Zeitschrift für angewandte Chemie 1919, 40, 155) wurde nachgewiesen, daß sich aus der Zellstoffablauge recht wohl ein brauchbares Futtermittel herstellen läßt, wenn folgende einfache Behandlungen eingehalten werden:

1. Vollständiges Neutralisieren der tunlichst vorher noch nachgewärmten Ablauge mit Karbonat, bzw. Kalk bis zur schwach alkalischen Reaktion. Wenn bei der Vergärung der Ablauge nur bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert wird, so wird die völlige Neutralisation bis zur schwach alkalischen Reaktion nach der Vergärung der Schlempe vorgenommen.

2. Sehr starkes Lüften der neutralisierten unvergorenen (oder Nachlüften bei der vergorenen) Ablauge, was am erfolgreichsten durch Herabrieseln an einem verzinkten Drahtnetz oder einem Gradierwerk erreicht wird. Hierdurch wird nicht nur ein Teil der noch vorhandenen schwefligen Säure oxydiert, sondern es werden auch die vorhandenen Polybenzole vollständig mit Sauerstoff gesättigt.

3. Eindampfen und Vermischen der gelüfteten (und gegebenenfalls vergorenen) Ablauge mit Trockenfuttermitteln. Das Eindampfen muß durch Dampfheizung geschehen, damit sich keine Röstbitterstoffe durch Karamelisierung des Zuckers bilden. Als Trockenfuttermittel behufs Aufsaugens der Lauge haben sich besonders Trockentreber und Heumehl bewährt; es können aber auch Kleie, Malzkeime, Trockenschnitzel u. a. mit Vorteil verwendet werden. Wenn die neutralisierte und gelüftete Masse mit der Ablauge nochmals vergoren wird und nochmals sauer reagiert, so wird im übrigen wie bei der unvergorenen Ablauge verfahren. Die Masse der mit Trockenfuttermitteln vermischten Ablauge wird einer 100° C nicht übersteigenden Temperatur so lange ausgesetzt, bis der Wassergehalt auf etwa 12 Prozent heruntergegangen ist. Hierdurch werden einerseits flüchtige, nicht zusagende oder schädliche Stoffe entfernt, andrerseits verliert die Masse die klebrige Beschaffenheit unter weiterer Sättiguug mit Sauerstoff und wird unbegrenzt haltbar. Da die Ablauge im wesentlichen aus Kohlehydraten (Zucker, Dextrin und vorwiegend Lignin) besteht, so sind große Mengen Nährstoffe darin enthalten.

Der Gehalt des Mischfutters an schwefliger Säure bewegt sich in mäßigen Mengen, ebenso ist es mit dem organisch gebundenen Schwefel, der zweifellos vorwiegend in Form von Sulfitverbindungen vorhanden ist. Beide Säuren sind an Kalk gebunden, weshalb sie nach den angestellten Versuchen kaum nachteilige Folgen haben dürften. Bei den Verdauungsversuchen zeigte es sich, daß Kaninchen von dem Futterlignin nur 4,42 Prozent, Schweine nur 8,01 Prozent verdauten, während die Verdaulichkeit der Zellulose 26,66 Prozent, bzw. 19,3 Prozent betrug. Die Wiederkäuer verhielten sich anders als die genannten Tiere. Schafe verdauten beispielsweise von dem in Wiesen- und Kleeheu verabreichten Lignin 23,2 bis 43,30 Prozent, neben 56,7 bis



83,4 Prozent Zellulose. Durch Zugabe von Sulfitfutter ließ sich eine Hebung der Freßlust beobachten.

Insbesondere scheint die vergorene Ablauge als Futtermittel von nicht zu unterschätzender Bedeutung zu sein.

Von sehr hohem Werte ist die Herstellung von Alkohol aus diesem so reichlich zur Verfügung stehenden Abfallprodukt und es hat sich eine große Zahl von Erfindern mit der Sache beschäftigt, es wurden zahlreiche Patente dafür erworben, deren Wert naturgemäß vielfach ein recht zweifelhafter ist. Unter den Nicht-Zellulosebestandteilen des Holzes finden sich 14 Prozent Kohlehydrate, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Alkohol in Betracht kommen. Vor allem waren es unter den zahlreichen Forschern, die sich mit der Materie befaßten, die deutschen Gelehrten Lindsey nnd Tollene und der schwedische Professor Klasen, die durch Versuche ermittelten, daß diese Kohlehydrate zum größten Teil wasserlöslich sind und daß sie vorwiegend Pentosane und Hexosane darstellen, die bekanntlich durch Hydrolyse Zucker bilden. Während der Holzabkochung mit Kalziumbisulfit wirkt nun ständig freie schweflige Säure auf die genannten Stoffe ein, und diese Tatsache erklärt, warum in der Ablauge Zucker sein muß.

Der gesamte Gehalt der Ablaugen an Zucker beträgt durchschnittlich etwa 3 Prozent; von diesen werden rund 0,5 Prozent von einer Pentose, der Xylose, gebildet, während der größte Teil aus Hexosen, Galaktose und Fruktose besteht. Diese Zuckerarten sind vergärbar, und so dürfte es ohne weiteres erkennbar sein, welchen verhältnismäßig kurzen Weg die Sulfitspiritusfabrikation einschlagen wird. Sie führt die in der Ablauge vorhandenen Zuckerarten durch Gärung in Spiritus über und gewinnt diesen durch Destillation.

Nun gestaltet sich aber dieser scheinbar einfache Weg in seiner praktischen Durchführung viel verwickelter. Das Ausgangsprodukt, die Zellstoffablauge, enthält außer den genannten Stoffen eine ganze Reihe von Abbauprodukten des Lignins, darunter organische Säuren, Ameisen- und Essigsäure und schweflige Säure, teilweise gebunden an organische Substanzen. Wenn auch dieser Gehalt an schwefliger Säure nur gering ist, so genügt er doch, um durch seine Wirkung auf Hefe den Gärungsprozeß innerhalb sehr kurzer Zeit zum Stillstand zu bringen. Aus diesem Grunde ist es notwendig, vor allem die schweflige Säure und auch teilweise die organischen Säuren zu beseitigen, und es geschieht dies durch einen Neutralisationsprozeß. Zwei beträchtliche Schwierigkeiten haben sich bei der Anwendung von Kalk gezeigt. Einerseits erwies sich, daß selbst sehr geringe überschüssige Mengen Kalk, auch wenn ihre Einwirkungsdauer nur einen sehr kurzen Zeitraum umfaßte, schon erhebliche Mengen — 5 bis 10 Prozent — Zucker zu zerstören vermögen. Anderseits war es praktisch unmöglich, derart neutralisierte Laugen innerhalb kürzerer Zeit zu klären, es bedurfte mehrere Tage langen Abstehens, um jene blanken, klaren Flüssigkeiten zu erhalten, wie sie für den Gärungsprozeß notwendig sind.

Man brachte dann pulverisierten Kalkstein in Anwendung, doch die erzielten Ergebnisse befriedigten in technischer Hinsicht nicht, so daß man die Neutralisierung zuerst durch Kalk einzuleiten und schließlich mit gepulvertem Kalkstein zu Ende zu führen trachtete, durch welches Verfahren es gelungen ist, beide Schwierigkeiten praktisch zu umgehen.

Der Neutralisierungsprozeß wird praktisch in bis 100 m hohen Türmen aus Holz oder Beton durchgeführt, in welche von unten komprimierte Luft eingeblasen wird, zwecks Durchmischung der Neutralisierstoffe mit der gewöhnlich direkt vom Kocher kommenden, noch 70° C warmen Lauge. Der Vorgang erfordert zu seiner Durchführung drei bis vier Stunden, die Abklärung etwa die gleiche Dauer, worauf die klare Lauge im Vorratsbehälter abgezogen wird, in denen sie die für die Gärung geeignete Temperatur erlangt, bzw. auf solche abgekühlt wird. Dann pumpt man die zur Gärung vorbereitete Lauge zwecks deren Durchführung in Gärbottiche aus Holz mit bis 100 m³ Fassungsvermögen. Die verwendete Hefe muß möglichst widerstandsfähig sein und auf Grund dieser Tatsache, daß Hefezellen ein großes Anpassungsvermögen an das umgebende Milieu besitzen, ist es möglich gewesen, die Kulturen nicht allein sehr empfindlich gegen die meisten toxischen Substanzen zu machen, sondern es ließen sich auch durch Verwendung derartig adoptierter Hefen bis zu 10 Prozent höhere Ausbeuten an Sprit erlangen. Die Sulfitmaische ist außerordentlich arm an Nährstoffen für Hefe, wie Phosphor, Stickstoff, Magnesium und Eisen und eine Zuführung geeigneter Hefenahrung ist deshalb nicht zu umgehen. Hierzu dienen sogenannte Hefeextrakte, Stoffe, welche durch „Selbstverdauen“ der Abfallhefen aus Brauereien bei bestimmter Temperatur bereitet werden und alles in für die Hefe leicht verdaulicher Form enthalten.

Die Gärung wurde meist kontinuierlich bei etwa 30° C in drei bis vier Tagen in drei Stadien durchgeführt. Einer durch kräftige Hefeentwicklung und geringe Entbindung von Kohlensäure gekennzeichneten, etwa einen Tag andauernden Vorgärung folgt die durch starkes Schäumen charakterisierte Hauptgärung, die bis zwei Tage andauert, worauf der Prozeß bei allmählich abnehmendem Schäumen in der Nachgärung sein Ende erreicht.

Die Spiritusausbeute ist abhängig von einer Reihe von Faktoren. Vor allen von dem Zuckergehalt der Ablauge, beeinflußt durch die Zusammensetzung der Kochflüssigkeiten bei dem Aufschluß des Holzes zu Zellstoff. Gemäß den Gesetzen der Hydrolyse hat sich gezeigt, daß mit steigendem Säuregehalt der Kochlaugen größere Zuckermengen gebildet werden. Da nun aber anderseits ein größerer Gehalt an schwefliger Säure unfehlbar eine Zerstörung des gebildeten Zuckers herbeiführt, ist eine obere Grenze zur Erzielung der höchsten Zuckerausbeuten und damit für die Gewinnung von Alkohol durch diese beiden Faktoren bedingt. Von Einfluß auf die Ausbeute sind ferner die Neutralisation und die Gärung, die Art der Hefe und die Hefenahrung.

(Schluß folgt.)

Referate.

Dip.-Ing. Felix Fritz, Berlin-Wilmersdorf. **Zur Hebung der Wirtschaftlichkeit von Linoleumfabriken.** (Chemiker-Zeitung Nr. 51, S. 409.) Anfangs der achtziger Jahre wurde die Linoleumindustrie nach Deutschland verpflanzt, wo heutzutage noch sechs derartige Unternehmungen bestehen.

Linoleum besteht aus einem innigen Gemisch einer Linoxyn-Harzmasse mit Korkmehl, Holzmehl und Farben, welches auf ein Jutegewebe mehr oder minder dick aufgewalzt oder gepreßt ist. Ein Schutzanstrich mit roter Oelfarbe wird auf die Rückseite der Ware, in die das Stützgewebe eingebettet ist, aufgebracht. Der Herstellungsgang des Linoleums ist folgender: Zuerst muß der Linoleumzement, das Bindemittel für die beizumengenden trockenen Pulver, Korkmehl, Holzmehl, Farben usw. gewonnen werden. Zu dem Behufe wird Leinöl durch Oxydation mit Luftsauerstoff in Linoxyn verwandelt und dieses (800 kg) mit Kolophonium (150 kg) und Kaurikopal (50 kg) zu einer zähen elastischen Masse durch Schmelzfluß vereinigt. Die Verfestigung des Leinöles dazu kann in verschiedenster Weise vorgenommen werden. Der in jeder Hinsicht befriedigenden Ergebnisse wegen hat das Tücherverfahren die größte Verbreitung erreicht. In geräumigen Häusern, die auf 40—45° C geheizt sind, werden in geringen Abständen (5 cm) dicht hintereinander Baumwollgewebe (6 m lang) senkrecht in mehreren Reihen ausgespannt, die ein- oder auch zweimal täglich von oben mittels eines darüber hinwegfahrenden Oelwagens gründlich mit Firnis, welcher durch Erhitzen von Leinöl mit 2 Prozent Bleiglätte oder Mennige auf 180 bis 200° C bereitet ist, gebadet werden. Bei jeder Flutung bleibt auf



beiden Seiten der Tücher eine ganz dünne Oelschicht haften, da der überschüssige Firnis herabrinnt und zur Pumpe zurückläuft, während die Oelschicht in der zwischen den Güssen liegenden Zeit bei der in den Gebäuden herrschenden Wärme durch Sauerstoffaufnahme antrocknet. Dieses Spiel des täglichen Begießens setzt sich gegen vier Monate lang fort, bis das entstandene Linoxyn eine Stärke von etwa 2 cm erreicht hat, worauf das Haus zur Entleerung kommt. Aus wirtschaftlichen Gründen suchte man frühzeitig andere, sogenannte Schnelloxydationsverfahren zu schaffen und füllt dazu mit Sauerstoffüberträgern versetztes Leinöl in Kessel oder Trommeln, die auf 60° C und höher beheizt werden und in denen ein schnell umlaufendes Rührwerk das Oel mit der Luft, welche in verschiedenster Art eingeführt werden kann, kräftig durchpeitscht. Bereits wenige Jahre nach Erfindung des Linoleums war eine andere abweichende Arbeitsweise zur Verfestigung des Leinöls ersonnen worden, welche neben einer weniger bedeutenden Oxydation die Polymerisation mehr in den Vordergrund schob. Die Linoleummasse wird teils durch geheizte Walzwerke, teils durch besondere für diesen Zweck geschaffene Knetmaschinen (Wurstmacher) in den notwendigen, durch und durch einheitlichen plastischen Zustand versetzt. Der Linoleumstoff wird nach dem Zerreißen in kleine Körnchen, was durch ein mit einer schnell umlaufenden Stachelwalze ausgerüstetes Walzwerk bewirkt wird, dem Kalander oder der hydraulischen Presse zugeführt. Im ersteren Falle wird die Masse auf ein gleichzeitig zwischen die Walzen einlaufendes Jutegewebe aufgewalzt; im letzteren Fall liegt das Stützgewebe, auf dem ein von der Oberfläche bis auf den Grund durchgehendes buntes Muster zusammengesetzt werden soll, oben auf einem endlosen Bande, welches über einen viele Meter langen Tisch absatzweise umläuft. Nach dem Anstreichen der Rückseite mit roter Oelfarbe werden die verschiedenen Linoleumsorten in das auf etwa 45° C beständig warm gehaltene Trockenhaus befördert, um dort durch Vollendung des Oxydationsprozesses genügenden Zusammenhang und Widerstandsfähigkeit für die Verlegung zu erlangen. Ein Zeitraum von 4 Wochen ist hierzu meistens hinreichend.

Autor macht nun Vorschläge, die Wirtschaftlichkeit der Herstellung zu heben. Bei Neuerrichtung von Linoleumfabriken wäre mehr Ordnung in der Anlage wünschenswert. Ferner kann die Beherrschung der vorhandenen und zum Teil arg verstreuten Literatur in vielen Fällen unschätzbare Dienste leisten. Beim Kochen des Leinöls läßt sich nach dem Auflösen der Bleiglätte oder der Mennige und dem Verschwinden des Schaumes erstens die im Oel vorhandene Wärme dadurch ausnutzen, daß man mit einem Rootschen Gebläse Luft einbläst und damit eine Voroxydation, die garnicht zu gering zu achten ist, schafft. Zweitens wäre es richtig, wenn der Kessel zwecks Neubeschickung entleert werden muß, die in dem immer noch recht heißen Oele aufgespeicherte Wärmemenge nicht verloren gehen zu lassen, sondern sie zum Vorwärmen von rohem Leinöl dienstbar zu machen. Von ungeahnter Wichtigkeit wären brauchbare Abänderungen des allseitig bevorzugten Tücherverfahrens, namentlich wenn damit eine Abkürzung der Oxydationszeit verbunden sein würde, was eine ganz wesentliche Herabdrückung der Kosten bedeuten dürfte.

Zur Linoleumzementbereitung wäre anzumerken, daß durch mangelhafte Füllung des Kochers achtlos Geld vergeudet wird. Die Fassungskraft der Gefäße ist, was ebenso für alle übrigen Fälle gilt, so vollständig, wie irgend angängig, auszunutzen; denn es wäre ungereimt, eine Zementpfanne nur mit 1000 kg zu beschicken, wenn sie 1400 kg und mehr aufnehmen kann. — In der Linoleummischerei gehen bedeutende Summen verloren, wenn nicht auf entsprechende Heizung der Mischmaschinen gesehen wird. — Große Aufmersamkeit ist ferner den Farbmischungen zu widmen, die häufig geradezu unsinnig zusammengesetzt sind. Kostspielige leuchtende Farben werden durch stumpfe wertlose geradezu ertötet und ähnliches mehr. — Bei dem durchmusterten Linoleum ist schon in großem Maßstabe versucht worden, Papierbahnen, welche mit Paraffin behandelt wurden, um ein Ankleben der Masse hintanzuhalten, als Ersatz für Leinen einzuführen. Wenn es also gelänge, das Entstehen der Faltungen des Papieres zu vermeiden, wäre die große Aufgabe mit einem Schlage gelöst. — Bei der Rückseitenfarbe wurde früher Leinöl in reichlichem Maße verarbeitet. Dies wird sich ohne besondere Schwierigkeiten abstellen lassen. — Schließlich bliebe als Letztes das Fertigmachen der Ware im Trockenhaus. Man hat schon vielfach angestrebt, das Linoleum nach dem Verlassen der Erzeugungsmaschinen (Kalander, Presse) sofort aufzurollen und das Trocknen auf dem Lager vor sich gehen zu lassen. —s.

Bücher-Besprechungen.

Technology of Cellulose Esters. A Theoretical and practical Treatise on the Origin, History, Chemistry, Manufacture, Technical Application and Analysis of the Products of Acylation and Alkylation of normal and modified Cellulose, including Nitrocellulose, Celluloid, Pyroxylin, Collodion, Celloidin, Guncotton, Acetylcellulose and Viscose, as applied to Technology, Pharmacy, Microscopy, Medicine, Photography and the Warlike and peaceful Arts by **Edward C. Worden**, Ph. C., B. S., M. A., F. C. S. — In ten Volumes. —

Band I in fünf Teilen (jeder für sich gebunden) mit zusammen 476 und 3709 Seiten, 296 Abbildungen, 151 Tafeln, 19611 einzeln numerierten Fußnoten. — Verlag von E. & F. N. Spon Ltd., London SW. 1, 57 Haymarket, 1921. Preis £ 10,10 s. Porto 3 s, auswärts 6 s, 6. d.

Dr. E. C. Worden, dessen früheres Werk „Nitrocellulose Industry" unsern Lesern bekannt ist, hat in dem vorliegenden Standard-Werk der Zellulose-Ester-Chemie sich die Aufgabe gestellt, das ganze Gebiet mit absoluter Vollkommenheit und Gründlichkeit zu behandeln; es ist das Resultat 25jähriger Forscherarbeit, das der Autor der Oeffentlichkeit übergibt. Nicht weniger als 80504 Bezugnahmen auf Originalliteratur werden im ersten Band (in 5 Teilen) in 19611 einzeln numerierten Fußnoten angeführt.

Der erste Teil (125 und 664 Seiten) behandelt die Rohmaterialien Zellulose, Stärke, Baumwolle und zwar im ersten Kapitel (388 Seiten) Zellulose, Hydrozellulose, Oxyzellulose und deren Modifikationen; im zweiten Kapitel (96 Seiten) Stärke und ähnliche Kohlehydrate; im dritten Kapitel (98 Seiten) Baumwolle als die am meisten esterifizierte Baumwolle und endlich im vierten Kapitel (82 S.) die Vorbehandlung der Baumwolle für den Esterifizierungsprozeß.

Der zweite Teil (901 Seiten) behandelt Salpetersäure, Schwefelsäure, Mischsäuren und zwar ist das Kapitel V (343 S.) der Salpetersäure gewidmet, das nächste Kapitel VI (396 S.) der Schwefelsäure, das VII. Kapitel (mit 115 S.) den Mischsäuren, während im VIII. Kapitel auf 47 S. physikalische Konstanten und Tabellen wiedergegeben werden.

Im dritten Teil (810 S.) wird Theorie und Praxis der Nitrozellulosen dargestellt, zunächst in Kapitel IX (366 S) die geschichtliche Entwicklung und Theorie der Zellulosenitrate und andrer nitrierten Kohlehydrate, hierauf physikalische, chemische und ballistische Eigenschaften; dann in Kapitel X (340 S.) die industrielle Herstellung der Nitrozellulose und im XI. Kapitel (104 S.) deren Untersuchung (N.-Gehalt, Viskosität, Löslichkeit, Stabilität usw.)

Der vierte Teil des Bandes I ist vollständig dem Kapitel XII gewidmet (710 S.): Ueberblick über die Entwicklung der Zellulose-Ester-Industrien, bezw. die praktische Anwendung der Nitrozellulosen in den verschiedenen Industrien, woran sich ein Ueberblick über die anderen Zelluloseester schließt. In dem vierten Teil finden wir die Lösungsmittel für Zellulose-Ester, natürlichen und künstlichen Kampher, Kollodiumlacke, Zelluloid, künstliches Leder, Kunstseide, Kollodium in der Photographie usw., rauchschwache Pulver, endlich Ueberblick über Zelluloseazetate, Formiate, Xanthogenate (Viskose).

Der fünfte Teil (623 S.) bringt ausführliche Register und zwar 39468 Erwähnungen von 27372 Patenten, 33740 Erwähnungen von 23542 Autoren und 20601 Eintragungen für 20370 Sachmitteilungen.

Dr. E. C. Worden in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern Leo Rutstein, Paul H. Bodenstein, Clarence E. Lehmann und Carl Marx hat hier ein außerordentlich fleißiges Werk geschaffen, das durch die überaus gründlichen Hinweise auf die Originalliteratur besonders wertvoll ist und wohl für alle Fabrikbibliotheken unentberlich sein dürfte. Wir behalten uns vor, auf dieses große und wichtige Werk noch zurückzukommen. —s.

Patent-Bericht.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 335984 vom 17. April 1917. Christian Car Böhler in Dresden. Verfahren zur Herstellung von Kunstharz. Anhydroformaldehydanilin wird entweder für sich allein oder unter Zusatz geringer Mengen von Säuren oder Alkalien mit oder ohne Zusatz von Anilin längere Zeit auf Temperaturen von etwa 130—140° C erhitzt. Das neue Harz vermag die Löslichkeit schwer oder unvollkommen löslicher Natur- oder Kunstharze und deren Glanzhärte und Polierfähigkeit zu erhöhen. Es beeinträchtigt ferner beim Verbrennen die Lichtwirkung bengalischer Flammen nicht und gewährleistet ein ruhiges, gleichmäßiges Abbrennen des Leuchtsatzes. K.

D. R. P. Nr. 335996 vom 3. Oktober 1917. H. Th. Böhme, A.-G. Chemische Fabrik in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung von mit Wasser zu haltbaren Emulsionen mischbaren Produkten. Rohmontanwachs wird mit verdünnten Lösungen von Aetzalkali (3—8 Prozent auf festes Aetzalkali berechnet) unter Druck so lange verkocht, bis sich eine Probe in kaltem Wasser als gleichmäßig und leicht löslich bezw. vermischbar erweist. Eventuell setzt man Schutzkolloide, wie Stärke, Leim, Seifen aus Fetten, Harzen oder Fettsäuren, Naphthensäuren zu. Auch können die Eigenschaften des Rohmontanwachses abändernde, wasserunlösliche Stoffe, z. B. Mineralöl, Paraffin, Zeresin u. dgl. in die Emulsionen eingeführt werden. K.

D. R. P. Nr. 336024 vom 25. Juni 1919. Dr. Karl Siegfried Fuchs in Neu-Isenburg, Hessen. Verfahren zur Herstellung eines dauerhaften Holzanstrichmittels. (Zusatz zum Patent 332001). Huminsäurehaltige bezw. humussäurehaltige Lösungen (z. B. Kasselerbraun, Nußbaumbeize) werden in solche ihrer Ammonsalze bezw. komplexen Ammoniumschwermetallsalze übergeführt, die durch Einwirkung der Wärme zersetzt bezw. soweit die einfachen Ammoniaksalze in Betracht kommen, mit Schwermetallsalzen umgesetzt werden können. K.

D. R. P. Nr. 335995 vom 26. Februar 1920. Dr. Henry Vail Dunham in New York. Verfahren zur Herstellung eines löslichen, trockenen Verdickungsmittels, insbesondere für Kalk- und Temperafarben. Karayagummi wird in



alkalischem Wasser gelöst und die Lösung sodann eingetrocknet. Auch kann man Kasein gleichzeitig mit dem Gummi lösen. Endlich können auch Lösungen des Gummis, die Milch oder Milchprodukte oder künstliche Milch enthalten, eingetrocknet werden. K.

D. R. P. Nr. 336253 vom 9. Mai 1920. Gustav Ruth und Dr. Erich Asser in Wandsbek. Verfahren zur Umwandlung dünner in dicke Harzöle und fettartige Körper sowie in ein für lacktechnische Zwecke geeignetes Pech. Harzöl vom Siedepunkt 200° C aufwärts wird so lange am Rückflußkühler unter gleichzeitigem Einleiten von Luft, die 10—25 Prozent möglichst hoch erhitzten Wasserdampf besitzt, destilliert, bis das Harzöl fest oder nahezu fest geworden ist. Das erhaltene Pech ist von schmalzartiger Beschaffenheit. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 336171 vom 9. Juni 1918 (Unionspriorität 14. Mai 1918). Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder aus zerfaserten tierischen Sehnen mit einem Bindemittel. Kunstleder, Fußbodenbelag, Wandbekleidung, Dichtungsmaterial, Isolationsmaterial u. dgl. wird hergestellt, indem man die zerfaserten tierischen Sehnen bei An- oder Abwesenheit von weichmachenden Mitteln, Füllmitteln, Farbstoffen oder Pigmenten in wasserunlösliche Aether oder Zellulose einbettet. K.

Brit. Patent Nr. 9270 vom 14. April 1914. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen. Man verarbeitet Nitrozellulose oder Azetylzellulose unter Zusatz von Acylverbindungen vollkommen hydrierter aromatischer Basen, wie Azetyldizyklohexylamin, p-Toluolsulfodizyklohexylamin. Die erhaltenen Massen sind geruch- und farblos und sind beständig gegen die Einwirkung des Lichtes und der Hitze. Fr.

Brit. Patent Nr. 14355 vom 15. Juni 1914. Walter Parke Bradley. Verfahren zur Herstellung von Kautschukfußmatten. Man vermischt Kautschuk mit Lampenruß und Zeresin und vulkanisiert. Durch den Zusatz von Lampenruß werden die Produkte gegen die zerstörenden Einflüsse des Lichtes geschützt. Der Zusatz von Zeresin erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Einflüsse, erhält die Elastizität und verringert die Abnutzung. Fr.

Brit. Patent Nr. 15271 vom 25. Juni 1914. Chemische Fabrik Griesheim Elektron in Frankfurt a. M. Man polymerisiert Vinylester oder Gemische verschiedener Vinylester durch die Einwirkung des Lichtes und der Wärme. Die Polymerisation kann durch Anwendung von Katalysatoren erheblich beschleunigt werden. Als solche haben sich als brauchbar erwiesen: Organische Peroxyde, Ozonide, organische Säureanhydride in Verbindung mit Sauerstoff oder sauerstoffabspaltenden Stoffen, wie Perborate, Perkarbonate, Silberoxyd. Die Katalysatoren bewirken nicht nur eine Beschleunigung der Polymerisation, sondern sie üben auch einen Einfluß auf die Eigenschaften des Polymerisationsproduktes aus. Die Produkte sind farblose, durchscheinende, zelluloidähnliche, geruchlose Massen. Durch Erwärmen werden die Massen plastisch und können geformt werden. Die Lösungen der Polymerisationsprodukte in Azetylentetrachlorid, Trichloräthan, Essigester, können als Lacke verwendet werden. Da die Polymerisationsprodukte schlechte Leiter der Elektrizität sind, so können sie zur Herstellung von Isoliermassen benutzt werden. K.

Brit. Patent Nr. 15572 vom 29. Juni 1914. Arthur Heinemann in London. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man setzt dem polymerisierten oder unpolymerisierten Isopren Essigsäuremethylester zu, um die kautschukähnlichen Stoffe zu lösen und den Kautschuk zu fällen. Fr.

Brit. Patent Nr. 16840 vom 15. Juli 1914. Carlos de Cerqueira Pinto in Para, Brasilien. Verfahren zur Herstellung eines Koagulationsmittels für Kautschukmilch. Das Koagulationsmittel besteht aus einer alkoholischen Lösung von 2 kg Kreosot. 1 kg Chininchlorhydrat, 1 g Natriumkarbonat. Zum Koagulieren wird das Mittel mit Wasser oder der Waschflüssigkeit von koaguliertem Kautschuk verdünnt. Fr.

Brit. Patent Nr. 17728/1914. Karl Hagendorf in Banfelde b. Fredersdorf und Dr. Adolf Breslauer in Berlin-Halensee. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man gibt Formaldehyd, Trioxymethylen oder Ameisensäure zu Rinderblutserum und erhitzt die Masse mit Phenol und Natriumsuperoxyd bis zum Hartwerden. K.

Brit. Patent Nr. 18857/1914. Frank Victor Raymond in Mount Eden bei Auckland. Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Kauri oder ähnlichem Gummi. Um die zerstörte Oberfläche von Kauri oder ähnlichem Gummi zu entfernen, wird sie mit einem Sandstrahlgebläse behandelt. Die Vorrichtung besteht aus einem über einem endlosen Bande (für das Arbeitsgut) angeordneten Sandstrahlgebläse. K.

Brit. Patent Nr. 22138 vom 6. November 1914. Samuel Cleland Davidson in Belfort. Verfahren zum Behandeln von Latex. Man setzt dem Latex zur Koagulation alkalisierte Phenole und eine wässerige Lösung von Alkalihyposulfiten oder Sulfiten und hierauf eine verdünnte Lösung von Säuren zu. Fr.

Brit. Patent Nr. 23345/1914. Henry John Guise in London und William George Perry in Brixton. Verfahren zur Herstellung von Magnesiazementmassen. Man mischt gebrannten Magnesit, ebensolchen gemahlenen Ton, Quarz, Asbest und Holzmehl mit Chlormagnesium und Paraffinöl. K.

Brit. Patent Nr. 24342 vom 27. Oktober 1913. Willem Geldolph ten Houte de Lange junior in Amsterdam. Verfahren zum Behandeln von Kautschukmilch. Man läßt die Kautschukmilch von oben über mehrere senkrecht übereinander angeordnete drehbare Zylinder laufen, während von unten Rauch, der in einem geeigneten Ofen erzeugt wird, in umgekehrter Richtung aufsteigt. Die Zylinder können erwärmt oder gekühlt werden. Die beste Qualität koaguliert zuerst und zwar auf dem am höchsten angeordneten Zylinder, dann folgen der Reihe nach die weiteren Zylinder. Man kann nach diesem Verfahren während der Koagulation Kautschuk verschiedener Qualitäten trennen. Fr.

Brit. Patent Nr. 2708/1915. Moritz Kahn in Detroit (Michigan). Asphaltersatz. In einem Behälter bringt man auf erhitzten Sand, gepulverte Steine oder dgl. geschmolzenes Wachs und rührt um, bis das Wachs in die Poren der Sandkörner eingetreten ist. K.

Amerikan. Patent Nr. 1356495 vom 10. November 1919. Winfield Scott in Akron, Ohio und The Goodyear Tire and Rubber Company in Akron. Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk. Als Vulkanisationsbeschleuniger werden der Di-o-tolyl-thioharnstoff und seine Homologen verwendet, die man durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Toluidin und seine Homologen erhält. Fr.

Amerikan. Patent Nr. 1357147. John F. Cavanagh in Providence, Rhode Island. Verfahren zur Herstellung eines geformten Gegenstandes. Man mischt Asbest und Schellack innig, erhitzt das Gemisch auf etwa 350° F, läßt es abkühlen, mahlt es zu feinem Pulver und formt es unter Druck bei etwa 300° F. Dann läßt man unter Druck erkalten. K.

Amerikan. Patent Nr. 1357845 vom 4. März 1920. Austin H. Claessen in Ipoh, Perak. Verfahren zur Verwertung der Rindenabfälle von Kautschukbäumen. Die Rinden werden zwischen geheizten Walzen zerkleinert, bis sie eine plastische Masse bilden. Diese Masse kann in der üblichen Weise vulkanisiert und auf Kautschukgegenstände, wie Fußbodenbelag, verarbeitet werden. Zur Kautschukmischung als Füllmittel zugesetzt wirkt sie vulkanisationsbeschleunigend. Man kann auch aus der Masse den Kautschuk durch Extraktion gewinnen. Fr.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12o, 11. L. 47156. Dr. Karl Löffl, Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zur Herstellung von wollfett- oder wachsartigen Gemischen. 12. IX. 18.

8k, 3. A. 32795. Arthur Arent, Des Moines, Jowa, V. St. A. Verfahren, um Stoffe gegen Feuer und Flammen sowie Wettereinflüsse und Feuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen. 8. I. 20. Amerika 20. IX. 18, 5. II. 19 und 26. VI. 19.

22g, 7. K. 71846 Albert Wagner und Fr. Küttner, Kunstseidespinnerei, Pirna, Elbe. Verfahren zur Herstellung emailleartiger Ueberzüge aus Phenolharzen. 29. I. 20.

22g, 10. Sch. 56694. William Schiepe, Berlin. Verfahren zur Herstellung einer weißen Anstrichmasse für Dauerwäsche. 7. XI. 19.

22h, 3. D. 33040. Deutsche Konservierungsgesellschaft m. b. H., Berlin-Marienfelde. Verfahren zur Herstellung eines lackartigen Anstrich- und Imprägniermittels. 18. XI. 16.

22h, 7. C 29994. Frederick James Commin, London. Verfahren zur Erzielung einer feinen Verteilung von Pech. 23. XII. 20. England 2. I. 20.

12o, 7. C. 26282. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azetaldehyd aus Azetylen. 10. VIII. 16.

22g, 5 G. 50266. Dietrich Gemberg, Berlin. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Haftungsmittels aus Oelen und Harzen für Treibriemen. Zus. z. Anm. G. 49547. 7. II. 20.

23b, 3. R. 47649. A. Riebecksche Montanwerke A.-G., Halle a. S. Verfahren zur Gewinnung von Montanwachs aus Braunkohle; Zus. z. Pat. 305349. 14. V. 19.

28a 6 D. 32236. Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe i. B. Verfahren zur Gewinnung eines Gerbmittels aus Sulfitzelluloseablauge. 24. XII. 15.

12a, 2. S. 55052. Edward Shaw, Teronto, Ontario, Kanada. Vorrichtung zum Verdampfen von Flüssigkeiten. 17. XII. 20. Großbritannien 19. XII. 18.

22h, 7. K. 75843. Justus Royal Kinney, Boston, V. St. A. Vorrichtung zum Zerstäuben von Teer u. dgl. 10. I. 21. V. St. Amerika 1. VII. 15.

10b, 5. B. 92435. Wolfram Boecker, Barmen. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels aus Algen, insbesondere Tangarten zum Brikettieren von Kohlenklein, Erz u. dgl. 17. I. 20.

Gesetze und Verordnungen.

Abermalige Erhöhung der patentamtlichen Gebühren. Von Patentanwalt Dr. Fritz Warschauer-Berlin. Am Freitag, den 15. Juli ist ein neues „Gesetz betreffend die patentamtlichen Gebühren" in Kraft getreten, das der Reichstag noch kurz vor Toresschluß beschlossen hat. — Die im vorigen Jahre erfolgte Gebührenerhöhung kam zu spät, um zu verhindern, daß der Geschäftsbetrieb des Reichspatentamtes im Gegensatze zur Vorkriegszeit ein „Zuschußbetrieb" blieb, und so war eine abermalige Gebührenerhöhung unvermeidlich. Für den neuen „Tarif" ist, wie es in der Gesetzesbegründung heißt, der Grundsatz leitend geblieben, daß die Erhöhung nach Möglichkeit nur die wirtschaftlich leistungsfähigen Teile der Interessenten treffen soll, daß dagegen die „kleinen Erfinder" wie auch die Anfangsjahre der Schutzrechte, so weit angängig, geschont werden.

Im einzelnen beträgt vom 15. Juli ab die Patent-Anmeldegebühr 100 Mark; bei der Gebühr für die Anmeldung von Gebrauchsmustern ist der zur Zeit geltende Betrag von 60 Mark beibehalten, die Gebühr für die Verlängerung eines Gebrauchsmusters ist auf 300 Mark erhöht worden.

Eine ganz außerordentliche Steigerung hat die Gebühr für die Anmeldung von Warenzeichen erfahren, sie beträgt vom 15. Juli ab 200 Mark. Richtig ist, daß Warenzeichen sehr häufig einen sehr bedeutenden wirtschaftlichen Wert darstellen. Berücksichtigt man aber, wie außerordentlich schwierig es geworden ist, den rund 270000 beim Patentamt eingetragenen Zeichen gegenüber (die infolge ihrer langen Lebensdauer zum größeren Teile zu Recht bestehen) überhaupt noch eine Schutzmarke eingetragen zu erhalten, so werden von der neuen Erhöhung die beteiligten Verkehrskreise zweifellos hart betroffen werden. Denn es hat sich bei ihnen wegen der großen Schwierigkeiten der Erlangung eines Warenzeichens fast allgemein der Brauch eingeführt, mehrere Anmeldungen gleichzeitig vorzunehmen, um in der „Warenzeichen-Lotterie" wenigstens mit einem Gewinn herauszukommen. Will sich also ein Fabrikant oder ein Gewerbetreibender beispielsweise für irgend ein Präparat, für eine Maschine, für Zigaretten, Liköre, Stiefelwichse usw. eine Marke schützen lassen, so muß er, wenn er vorsichtiger Weise gleichzeitig drei Anmeldungen vornimmt, hierfür 600 Mark bezahlen, trotzdem ihm nur an der Eintragung einer dieser drei Marken gelegen ist. Denn die in vielen Fällen zweckmäßige Vorprüfung vor Einreichung der Anmeldung gibt häufig einen guten Ueberblick über das vorhandene Zeichen-Material, niemals aber eine Gewähr für die Eintragung. Der Vorschlag, bei Warenzeichen die Gebühr in eine Anmeldegebühr und in eine Schutzgebühr für den Fall der Eintragung zu trennen, ist leider bei der jetzigen Neuregelung unberücksichtigt geblieben. Diese Gebührenart hätte die Interessenten weniger belastet und das Reichspatentamt wäre hierbei wohl auch nicht benachteiligt gewesen, da eine größere Zahl von Anmeldungen den Ausgleich geschaffen hätte.

Wie lange die vorstehend skizzierte Neuregelung der Gebühren Bestand haben wird, wird einmal davon abhängen, ob der schätzungsweise errechnete Mehrbetrag von etwa 12 Millionen Mark gegenüber dem bisherigen Tarife erreicht wird und fernerhin, wenn dies der Fall ist, auch davon, ob die Unkosten des patentamtlichen Geschäfsbetriebes nicht weiter wachsen.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin). Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

2. Augustheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26. | **11. Jahrg. Nr. 16**

INHALT:

Stärkeazetate.

Von Dr. S. Halen.

Die Azetylierung der Stärke ist bereits im Jahre 1865 von Schützenberger[1]) versucht worden. Er ließ Essigsäure auf das Kohlehydrat einwirken, fand aber, daß man an Stelle der Essigsäure mit Vorteil Essigsäureanhydrid und (später) das Azetylchlorid verwendet. Das durch Erhitzen der Stärke mit Essigsäureanhydrid erzielte Produkt — ein dicker Sirup — ergab in Wasser gegossen weiße, amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Flocken. Aus der erhaltenen Verbindung erhielt er durch alkalische Verseifung Dextrin und sprach die erstere als Triazetyldextrin an. — Ferner hat Skraup[2]) die Einwirkung von Azetylierungsmitteln auf Stärke untersucht und gefunden, daß diese bei gelinder Azetylierung mit wenig Schwefelsäure und verhältnismäßig niederer Temperatur eine Verbindung gibt, die mit Alkalien verseift in eine die Eigenschaften der löslichen Stärke (Blaufärbung mit Jod; Nichtreduzierung von Fehlingscher Lösung) aufweisende Substanz übergeht. Bei Anwendung von größeren Mengen an Schwefelsäure und höherer Temperatur resultiert dagegen bei der Azetylierung eine Verbindung, die Fehlingsche Lösung reduziert und von Jod nicht gefärbt wird. Skraup erklärt sich diese Erscheinung durch eine „Zersplitterung" wie bei hydrolytischen Prozessen unter Addition von Essigsäureanhydrid (Azetolyse).

Im Jahre 1901 gelang es Dr. Fritz Pregl[3]) in Graz, lösliche Stärke mit Hilfe eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure zu azetylieren. Gewöhnliche Stärke reagiert mit dem genannten Anhydrid in Gegenwart geringer Mengen von Schwefelsäure nicht, bei Verwendung relativ größerer Mengen an Säure entsteht eine ein erheblich kleineres Molekulargewicht aufweisende Verbindung. Bei verhaltnismäßig schonender Behandlung bildet sich ein in Alkohol nahezu unlösliches Azetat, das bei der Verseifung mit Kalilauge (wässeriger) ein Produkt gibt, das lösliche Stärke sein dürfte.

Geht man bei der Azetylierung energischer vor, so erhält man eine in Alkohol lösliche Verbindung, das Stärketriazetat, das bei der Verseifung mit Jod sich rotfärbendes Dextrin, das ebenso wie das Triazetat Fehlingsche Lösung zu reduzieren vermag, ergibt.

Pregl stellte sich aus Glyzerin und Kartoffelstärke, und zwar im Verhältnis 1 kg zu 60—100 g der letzteren, lösliche Stärke her. Nach Reinigung des erhaltenen Produkts durch Lösen in Wasser und Filtrieren der Lösung in Alkohol übergoß er 5 g der gepulverten Verbindung in einem 100 ccm fassenden Erlenmayer-Kölbchen mit 50 ccm Essigsäureanhydrid, in dem er durch Schütteln eine Suspension erhielt. Letztere wurde mit einem kalten Gemisch von 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 7,5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und in der Kälte unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Nach reichlich 1½ Tagen war sie bis auf einen geringen Rest gelöst. Die entstandene Lösung wurde durch Einbringen in Wasser in dünnen Strahlen unter Rühren gefällt und der Niederschlag mit weiterem Wasser zerrieben. Getrocknet wog die ausgewaschene Substanz etwa 9 g. Das Produkt wurde mit absolutem Alkohol, in dem es ebenso wie in Wasser und Aether sich nicht löste, ausgekocht, noch heiß in Eisessig gelöst und in absolutem Alkohol filtriert, worauf es nach Auswaschen mit Aether und Alkohol und Trocknen im Vakuum eine asche- und schwefelfreie Masse ergab, die Kupferoxyd- und Wismuthsalze in alkalischer Lösung beim Kochen nicht reduzierte und sich auch nicht mit Jodtinktur färbte.

Die Analyse ergab:

[1]) Comptes rendus **61**, S. 485, **68**, S. 814; Berichte der deutschen chem. Ges. 2 [1869] S. 163.

[2]) Ber. der deutschen chem. Ges. **32**, II S. 2413 (1899).

[3]) Monatshefte für Chemie 22. Bd. 1901, S. 1049 u. ff.

[4]) Chemiker-Zeitung 1905 S. 527.

49,46 bezw. 50,08 Kohlenstoff und 5,67 bezw. 5,84 Wasserstoff.

Das Triazetylprodukt: $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$ enthält 49,98 Kohlenstoff und 5,60 Wasserstoff. Die mit Kalilauge (1/10) im Ueberschuß durchgeführten Azetylbestimmungen ergaben 46,70—47,44 Proz. Azetyl, das Stärketriazetat enthält 44,80 Proz. Aehnliche Zahlen ergab die Verseifung des Produkts mit Schwefelsäure (Verfahren von Wenzel, Monatsberichte 1897 S. 659).

Viermal in Alkohol umgefällt, bräunt sich das Produkt beim Erhitzen auf 260° im Kapillarröhrchen, bei 275° tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung und Aufschäumen ein.

Daß es sich tatsächlich um ein Triazetylprodukt der löslichen Stärke handelt, wurde durch Verseifen einer größeren Menge, eines unter Anwendung von weniger Schwefelsäure enthaltenden Azetylierungsgemisches (22,5 ccm Essigsäureanhydrid und 2,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure) erhaltenen Produkts festgestellt. Bei Anwendung einer verminderten Menge an Säure wird ein einheitlicheres Endprodukt erhalten.

Ferner hat Pregl auf die lösliche Stärke (5 g) ein Gemisch von 25 ccm Essigsäureanhydrid mit 3 ccm Schwefelsäureanhydrid und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure einwirken lassen. Unter sehr rascher Selbsterhitzung auf 100—111° löste sich die Stärke, worauf er die erhaltene rotbraune Lösung — nach ihrer Abkühlung auf 70—80° — in Wasser in dünnem Strahle eingoß. Das mittels Alkohol mehrmals umkristallisierte Endprodukt wurde schließlich durch Einfließenlassen seiner konzentrierten Essigätherlösung in Aether als feinflockige bei 150—155° unter Aufschäumen schmelzende Masse erhalten, die sich nach Bestimmungen des optischen Drehungsvermögens als einheitlicher Körper erwies. Durch Analyse und Verseifung der Verbindung wurde festgestellt, daß es sich um ein Triazetylsubstitutionsprodukt des Dextrins (Erythrodextrin) handelt. Pregl erhielt also je nach der Menge der verwendeten Schwefelsäure im Azetylierungsgemisch isomere Verbindungen der einfachsten Zusammensetzung $C_6H_7O_5(C_2H_3O)$.

Wenige Jahre später stellten C. F. Cross, E. J. Bevan und J. Fraquair[4]) fest, daß beim Erhitzen trockener Stärke mit Eisessig auf 100—105° C eine Reaktion zwischen beiden Stoffen stattfindet. Der Grad der Einwirkung der Säure auf die Stärke ist der Erhitzungsdauer und dem Verhältnis der Säure zu letzterer proportional.

Die Forscher geben folgende Zahlen:

Essigsäure	Verhältnis zu 100 Stärke	Erhitzungs-temperatur	Dauer (Stunden)	Durch Verseifung erhaltene Essigsäure 100 prozentig
a	20	105°	1	2,8
b	50	100°	5	4,2
c	100	100°	5	4,8
d	25	100°	13	6,6
e	50	100°	13	8,4
f	mit überschüssiger Säure	—	6	10,8
g		—	10	17,4

Die Produkte a—e sind in Wasser unlöslich und wurden bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Beim Auflösen in Wasser, beim Erhitzen erhalten sie sich im ersten Beispiel, wie die angewendete Stärke; bei fortgesetztem Erhitzen auf 95—100°, während einiger Minuten ergaben sie bleibende Lösungen, die mit Jod eine rote Färbung zeigen. Es handelt sich um stufenweise azetylierte Derivate der löslichen Stärke.

Das Produkt ist annähernd ein Monoazetat einer Reaktionseinheit C_{12}.

Gelatineartig, den Zellulosederivaten ähnlich, sind die aus den niedrigsten Produkten erzielten homogenen Lösungen; beim Trocknen ergeben sie annähernd zusammenhängende Häutchen, die technische Verwertung finden können. Hier ist ferner der Arbeit von F. Menter[5]) zu gedenken, der die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Stärke in Gegenwart von Salzsäure untersucht hat. Er verwendete gewöhnliche und lösliche Stärke.

Mit löslicher Stärke (10 g) gemischter Essigsäureanhydrid (80 g) wurde mit trockenem Salzsäuregas im Einschmelzrohr bei —20° gesättigt und dann wurden die zugeschmolzenen Rohre 10—20 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde der nach der Vakuumdestillation des erhaltenen Produktes sich ergebende Rückstand in Benzol gelöst und mit Petroläther fraktioniert gefällt.

Die Analyse der Fraktionen, sowie die Azetylbestimmungen ergaben, daß sich je nach der Zeit, die man die Reaktionsmischung stehen läßt, die folgenden Produkte entstehen:

1. Nach 14tägigem Stehenlassen: $C_{17}H_{99}O_{49}\cdot Cl = C_{36}H_{42}O_{30}\cdot Cl(C_2H_3O)_{19}$ vom Chlorgehalt 1,92;
2. nach 2monatlichem Stehenlassen: Azetylchlormaltose;
3. nach 4monatlichem Stehenlassen: Azetylchlorglykose.

Das Produkt 1 kann in ein Erythrodextrin von der Formel: $C_{36}H_{62}O_{31}$ übergeführt werden, das mit dem von Pregl erhaltenen im wesentlichen übereinstimmt.

Es ergab sich, daß gewöhnliche Stärke (Kartoffelstärke) nicht verwendbar ist, da alle Fällungen des Endproduktes stark gefärbt waren. Wird die lösliche Stärke bei Zimmertemperatur und dem gleichen Sättigungsgrade nur solange geschüttelt, bis sie gelöst ist, so entsteht vermutlich im wesentlichen azetylierte Stärke im Gemisch mit geringen Mengen von Chlorverbindungen. Weiterhin ließ John Fraquair[6]) Stärke längere Zeit mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid bei 90° C stehen und erhielt in Wasser unlösliche Produkte, die sich leicht unter Regeneration der Stärke mit Alkali verseifen lassen.

Bei der Verseifung gab

Das 15 Stunden behändelte Produkt	12,1 Proz. Essigsäure	auf Trockensubstanz
„ 24 „ „ „	26,2 „ „	
„ 40 „ „ „	38,5 „ „	
„ 74 „ „ „	46,8 „ „	

Fraquair untersuchte ferner die Einwirkung von Eisessig auf trockene Stärke und erhielt bei Anwendung der doppelten Gewichtsmenge an Säure bei 60° C während zweier Tage ein in kaltem Wasser unlösliches, wie Stärke auswaschbares und trockenbares Produkt. Beim Kochen bei 110° gibt es eine Paste, die selbst bei monatelangem Stehen klar bleibt.

Bei der Behandlung von Stärke mit Eisessig in großem Ueberschuß bei 90° C entstanden Produkte, die bei der Verseifung Essigsäure in folgenden Mengen ergaben:

Das nach 15 Stunden erhaltene Produkt gab	7,2 Proz.	Essigsäure
„ „ 24 „ „ „ „	10,2 „	
„ „ 40 „ „ „ „	15,0 „	
„ „ 50 „ „ „ „	22,8 „	
„ „ 60 „ „ „ „	28,0 „	
„ „ 74 „ „ „ „	33,4 „	

Diese Substanzen sind in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Alkohol. Es dürften Mono-, Di-, Tri- und mehr Azetate der Stärke sein. Andere Säuremengen und eine andere Erhitzungsdauer führten zu einer unbestimmten Zahl von Zwischenprodukten.

Essigsäure in wässeriger Lösung wirkt nur in geringer Weise ein.

[5]) Monatshefte für Chemie 26. Bd. 1905. S. 1415 u. ff.

[6]) The Journal of the Society of Chemical Industry Vol. XXVIII, 1909, S. 288—291.



Vom technischen Standpunkt aus ist Eisessig das gegebene Azetylierungsmittel. Für industrielle Zwecke muß man die Reaktion so leiten, daß ein in kaltem Wasser unlösliches Produkt entsteht, aus dem der Säureüberschuß durch Waschen und Dekantation entfernt werden kann.

Mit einem Säureüberschuß arbeitet man zweckmäßig bei 90° C etwa 8 Stunden lang, bei 120° C 2—3 Stunden lang. Das in Wasser unlösliche Produkt enthält 4 bis 5 Proz. Essigsäure und gibt mit der 5—6fachen Gewichtsmenge an Wasser behandelt eine klare, viskose Lösung, die auf einer Glasplatte ein klares, fortlaufendes Häutchen (Film) erzeugt. Dieses Verfahren wurde 1902 in England und anderen Ländern, in Deutschland erst nach starkem Widerspruch der lösliche Stärke herstellenden Fabrikanten patentiert.

Das durch das Wort „Fekulose" geschützte Produkt wurde in einer großen Fabrik durch Behandeln von trockener Stärke mit Eisessig bei mindestens 120° C technisch hergestellt. Es stellte sich dabei heraus, daß 10 Prozent Eisessig (auf die trockene Stärke berechnet) die geringste Menge ist, die brauchbare Produkte liefert. Beschleunigt wird die Azetylierung durch Zusatz geringer Mengen Mineralsäure. Auch kann man für besondere Zwecke Gemische von Eisessig und Ameisensäure anwenden. Das Rohprodukt enthält 4—5 Prozent freie Essigsäure und wird daher mit Alkali zwecks Neutralisierung der ersteren behandelt oder noch besser mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die verschiedenen Stärkesorten (Kartoffel-, Mais-, Reis-, Tapioka-, Sago- und Weizenstärke) geben in einigen Fällen Produkte von besonderen Eigenschaften. Die Fekulose unterscheidet sich nur wenig von der gewöhnlichen Stärke, gibt aber beim Kochen mit Wasser eine klare, beständige Lösung.

Die mit ihr hergestellten Films sind klar, biegsam und ähnlich denen aus feinster Gelatine. Fehlingsche Lösung reduziert die Fekuloselösung nicht, mit Jod gibt sie Blaufärbung. Durch Alkohol oder konzentrierte Lösungen bestimmter Salze läßt sich die Lösung fällen und reagiert mit Diastase unter den gewöhnlichen Bedingungen. Das ausgewaschene Produkt ist neutral oder schwach sauer.

Die Fekulose ist ein guter Ersatz für Gelatine und vegetabilische Gummis. In der Textilindustrie ist er mit Vorteil als Appreturmittel zu verwenden. Ebenso als Papierleimmittel.

Jesse Gutsche[7]) untersuchte die Verhältnisse bei Azetylierung der Stärke mit Essigsäureanhydrid und Eisessig in Gegenwart von Katalysatoren wie Kupfersulfat, Trichloressigsäure, Methylaminsulfat, Kaliumbisulfat eventuell im Gemisch mit Zinnchlorür, Eisenoxydulsulfat und Dinatriumsulfat bei 60, 80 und 100° C.

Die von ihm erhaltenen Azetate sind:

$C_{12}H_{19}O_{10}(CH_3CO)$ Monoazetat
$C_{12}H_{18}O_{10}(CH_3CO)_2$ Diazetat
$C_{12}H_{17}O_{10}(CH_3CO)_3$ Triazetat
$C_{12}H_{16}O_{10}(CH_3CO)_4$ Tetraazetat
$C_{12}H_{15}O_{10}(CH_3OC)_5$ Pentaazetat
$C_{12}H_{14}O_{10}(CH_3CO)_6$ Hexaazetat.

Die Azetylierung der Stärke mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisessig mit oder ohne Katalysatoren führt also endlich bis zum Hexaazetat. Sämtliche Azetate sind stark hygroskopische, amorphe, weiße Pulver, die in Aether, absolutem Alkohol und zum Teil (nämlich die höheren Glieder dieser Reihe) auch in Wasser unlöslich sind. Lösungsmittel für die Azetate sind: Azeton, Essigester, Eisessig und vor allem Chloroform.

Die Azetylprodukte werden bei den Versuchen stets mit absolutem Alkohol gefällt und gewaschen. Wasser oder verdünnter Alkohol gibt schleimige, nicht filtrierbare Massen.

J. Böeseken und A. H. Kerstjens[8]) stellten die Rolle verschiedener Katalysatoren bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Stärke fest: Ohne einen Katalysator findet eine Azetylierung der Stärke mit Essigsäureanhydrid nicht statt. Bei Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator tritt je nach der Menge der Säure und der Länge der Zeitdauer eine sich steigernde Azetylierung der Stärke ein. Das gleiche tritt bei der Verwendung von Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure ein und zwar hat sich die letztgenannte Säure als am besten wirkend herausgestellt. Eine Steigerung der Schwefelsäuremenge führt eine Beschleunigung der Azetylierung herbei. Bei Verwendung von Chlorwasserstoffsäure, welche die schwächste Wirkung zeigt, erhält man eine schleimige nicht filtrierbare Masse. Dies tritt auch bei Benutzung von Aluminiumchlorid ein. In diesem Falle ist aber die Stärke nicht azetyliert. Pyridin, Zinkchlorid und Natriumazetat bewirken keine oder nur geringe Azetylierung.

Neuesten Datums sind die Untersuchungen von Otto Matthies[9]) über die Azetylierung von Stärke.

Er stellte fest, daß native Stärke durch Essigsäureanhydrid auch in Anwesenheit eines Katalysators bei niedriger Temperatur nur sehr langsam azetyliert wird. Durch Verflüssigungen von Stärkekleister im Autoklaven, durch Erhitzen von Stärke mit Eisessig oder durch Behandeln mit Eisessig und geringen Mengen Mineralsäure in der Kälte erhaltene, lösliche Stärke läßt sich in Gegenwart von Schwefelsäure und Chlorzink bei niederer Temperatur azetylieren; es bildet sich Stärketriazetat. Auch mit verdünnter (1—10prozentiger) Schwefelsäure durchfeuchtete, gewöhnliche Stärke gibt gleiche Resultate.

[7]) Gutsche, Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Azetylierung von Stärke und Zellulose mit Essigsäureanhydrid Inaug.-Diss. 1910. Heidelberg.

[8]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 35. Bd. 3. Serie 5. 1915. S. 337—345.

[9]) Otto Matthies, Ueber die Azetylierung der Stärke Schrift zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs. Wismar 1920.

Ueber die Rückgewinnung flüchtiger Stoffe durch Absorption.

Von G. Weißenberger.
(Technische Hochschule Wien.)

(Schluß.)

Häufig angewendete Lösungsmittel sind Alkohol und Aether. Beide werden von Schwefelsäure unter Bildung lockerer Verbindungen aufgenommen. Daß tatsächlich ein Teil der flüchtigen Stoffe in Form von Komplexverbindungen vorhanden ist, ergibt sich aus dem Verhalten der Lösungen. Hantsch[5]) wies durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit nach, daß viele sauerstoffhaltige Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure salzartige Stoffe bilden, welche in Jonen gespalten sind. Aether bildet in Schwefelsäure das Diäthylhydroniumsulfat $OH(C_2H_5)_2 \cdot HSO_4$, Alkohol das Aethylhydroniumsulfat $OH_2(C_2H_5) . HSO_4$. Das Henrysche Gesetz gilt für die Lösungen dieser Art nicht mehr genau und zwar sind die Abweichungen umso größer, je höher die Konzentration der Säure ist. Für Lösungen mit geringen Gehalten an flüchtigen Stoffen und mitt-

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 61, 257 (1907); 68, 205 (1909).



lerer Konzentration der Säure kann in erster Annäherung die Konstanz von k angenommen werden, da dieses Kurvenstück von einer Geraden nicht beträchtlich abweicht. Masson und Mc. Ewan[6]) haben die Dampfspannungen von praktisch vorkommenden Lösungen gemessen. Sie fanden, daß die Löslichkeit von Aetherdämpfen sehr beträchtlich mit der Zusammensetzung der Säure schwankt und der Koeffizient k bei 30, bezw. 20° von 0,02 bis 4,2 steigt, wenn die Konzentration der Säure von 50 Proz. H_2SO_4 bis 82 Proz. zunimmt; das Diäthylhydroniumsulfat ist nur in Säure höherer Konzentration beständig. Alkohol hingegen wird sehr leicht aufgenommen. Der Koeffizient k ist so groß, daß auch in 50prozentiger Säure noch eine bedeutende Löslichkeit vorhanden ist, während für Aether die Löslichkeit in dieser Säure bereits praktisch verschwindet. Selbst bei 0prozentiger Säure, also in reinem Wasser, ist k noch immer groß genug, um darauf ein Rückgewinnungsverfahren aufbauen zu können, wobei es sich nunmehr um ein reines Lösungsverfahren handelt. Einrichtungen solcher Art sind, wenn es sich um Alkohol allein handelt, häufig verwendet worden. Um die Absorption von Aether befriedigend zu gestalten, muß eine Säure von 70—75 Proz. H_2SO_4 angewendet werden. Der Wärmetönung wegen steigt die Temperatur der Säure und man muß die Absorptionstürme mit Kühlwasser berieseln, trotzdem hat man mit einer Reaktionstemparatur von etwa 30° zu rechnen. Ein Zulaufen von 1—1½ kg dieser Säure pro m^3 Luft von mittlerem Aethergehalt genügt, während z B. mit 66prozentiger Säure selbst bei 5 kg Zulauf kein gutes Resultat erreicht wird.

Der Absorptionskoeffizient k für Alkohol in höher konzentrierten Säuren ist so groß, daß sich Schwierigkeiten für die Zerlegung der Verbindung voraussehen lassen. Tatsächslich spaltet die Säure den aufgenommenen Aether leicht ab, hält aber den Alkohol zurück und zersetzt ihn zum Teil, wenn man die Temparatur steigert. Masson und Mc. Ewan haben die Verhältnisse bei der Destillation eingehend untersucht. Die im Großbetrieb zur Destillation gelangenden Säuren enthalten nicht mehr als höchstens 16 Proz. flüchtige Stoffe. Bei der Destillation künstlicher Mischungen von 5 Teilen Schwefelsäure verschiedener Konzentration mit 1 Teil Alkohol ergab sich, daß die Gesamtmenge an verwertbaren Substanzen im Destillat (Aether und Alkohol) bis 150° bei Anwendung von 82prozentiger oder stärkerer Schwefelsäure praktisch Null ist, hingegen entwickeln sich beträchtliche Mengen SO_2, die Säure wird also reduziert. Von 82 Proz abwärts bis zu etwa 70 Proz. steigt die Ausbeute an Aether und Alkohol sehr rasch bis auf 50 Proz. der vorhandenen Menge und die SO_2-Bildung verschwindet vollständig; der Rest des Alkohols wird in der Schwefelsäure unter Bildung von Aethylschwefelsäure zurückgegehalten. Von da ab bis zu 50 Proz. nimmt die Ausbeute beständig langsam zu. Bei 60 Proz. Schwefelsäure beträgt sie 66 Proz., bei 50prozentiger Säure beinahe 90 Proz. Gleichzeitig mit der Gesamtausbringung ändert sich aber auch das Verhältnis des gebildeten Aethers zu dem rückgewonnenen Alkohol. Bei Anwendung von 70prozentiger Schwefelsäure ist dieses Verhältnis im Destillat 3 : 2, es wird also der größte Teil des Alkohols in Aether umgewandelt, bei 60prozentiger Säure ist das Verhältnis bereits umgekehrt, 2 : 3. Mit fallender Säurekonzentration verschiebt sich dieser Wert rasch zugunsten von Alkohol und bei 50prozentiger Säure macht der Aether nur mehr einen Bruchteil des Alkohols aus. Die Erhöhung der Destillationsgrenze über 150° gibt keine Vorteile, weder hinsichtlich der Ausbeute, noch was die Zusammensetzung der Destillate anbelangt, auch die Gegenwart von Aether ändert die Verhältnisse nicht. Man muß daher, um eine gute Ausbeute zu erzielen, die Schwefelsäure vor der Destillation auf etwa 40—50 Proz. verdünnen.

Gleichzeitig mit Alkohol und Aether geht auch Wasser in das Destillat über und verändert die Konzentration der zurückbleibenden Säure wie des Alkohols. Aus 50prozentiger Schwefelsäure erhält man 28prozentigen Sprit, aus 41prozentiger Säure 44prozentigen, aus 30prozentiger Säure 55prozentigen. Der Wassergehalt der Restsäure hängt von 2 Faktoren ab: einerseits von der Destillation des Wassers, anderseits aber von seiner Neubildung bei der Entstehung des Aethers. Schwefelsäure mit einem Gehalt von 65 Proz. H_2SO_4 und darüber verdünnt sich, da die Aetherbildung mehr Wasser in Freiheit setzt als abdestilliert Schwächere Säuren konzentrieren sich, da die Aetherbildung nicht mehr stark genug ist, um den Wasserverlust durch die Destillation zu ersetzen. Nach der Abtreibung des Alkohols hat die Säure etwa 55 Proz. H_2SO_4.

Das Schwefelsäureverfahren war bis vor Kurzem das wichtigste Rekuperationsverfahren für verdünnte gemischte Alkohol-Aetherdämpfe, deren Rückgewinnung ein häufig auftretendes Problem ist. Die Nachteile welche dem Verfahren anhaften, sind aus dem Vorangeführten klar zu ersehen. Wegen der Schwierigkeiten, welche die Absorption von Aether bildet, muß man 75prozentige Schwefelsäure verwenden und eine Zulaufmenge von 1½ kg pro m^3 Luft einhalten; die Vorteile einer höheren Konzentration werden durch die Steigerung der Eigentemparatur und durch den kalorischen Mehraufwand bei der Rekonzentration aufgewogen. Dazu kommt, daß jede Konzentrationsanlage eine Quelle landwirtschaftlich schädlicher Dämpfe für die Umgebung darstellt und daher die Verwendung von Schwefelsäure in größerem Stil unmöglich macht.

Auch bei der Schwefelsäure ist sonach ein verändernder Eingriff notwendig, um den Kreisprozeß aufrecht erhalten zu können, der hier allerdings nur physikalischer Natur ist, im Gegensatz zum Bisulfitverfahren. Das Anwendungsgebiet beider Verfahren ist eng begrenzt, das erste für Alkohol und Aether, das zweite für Ketone. Nun kommen aber in der Industrie häufig flüchtige Stoffe zur Anwendung oder Erzeugung, deren Rückgewinnung ein unbeweisliches Gebot der heutigen Zeit ist, um die Gestehungskosten herunter zu drücken. Vielfach hängt von einer vollkommenen Rückgewinnung die Lebensfähigkeit eines technischen Prozesses ab. Ein Absorptionsmittel, das allen Bedingungen des Falles 3 entspricht und beinahe allgemeine Verwendbarkeit besitzt, ist nun von Brégeat[7]) im Kresol angegeben worden.

Es ist seit langem bekannt, daß gewisse Sauerstoffverbindungen, insbesonders die aliphatischen Alkohole und Aether, Oxoniumverbindungen bilden können.[8]) Der Sauerstoff dieser Verbindungen vermag unter bestimmten Bedingungen, zumeist bei tiefer Temperatur, unter Betätigung zweier weiterer Valenzen vierwertig aufzutreten und lockere Anlagerungsverbindung verschiedener Art und verschiedener Beständigkeit zu bilden. Die erste Verbindung dieser Art ist von Friedel[9]) im $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$, dem Dimethyloxoniumchlorid, entdeckt worden. Später fanden Collie und Tickle[10]) die Oxoniumverbindungen des Dimethylpyrons und in der Folgezeit sind die Eigenschaften dieser und anderer Oxoniumverbindungen von vielen Autoren eingehend untersucht worden[11]). Brégeat[12]) fand nun, daß die Eigenschaft, Oxoniumver-

[6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 40, 32 (1921)

[7]) Vgl. Hegel, Kunststoffe 10, 158 (1920).
[8]) Vgl. Walden, Berl. Ber. 34, 4185 (1901).
[9]) Friedel, Bull. Soc. chim. de France (2) 24, 160, 241 (1875).
[10]) Journ. Chem. Soc. of London 75, 710 (1899).
[11]) Kehrmann, Berl. Ber. 32, 2601 (1899); Bayer u. Villinger, Berl. Ber. 34, 2679, 3612 (1901); Walther, Berl. Ber. 34, 4115 (1901); usw.
[12]) Franz. Pat. Nr. 502957 (1920).

bindungen zu bilden, in erhöhtem Maße den Hydroxylderivaten des Benzols, dem Phenol und seinen Homologen zukommt. Die Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur, zum Teil auch bei höherer Temperatur, sehr beständig. Phenol hat die unangenehme Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur fest zu sein. Insbesonders im Winter setzen sich seiner Anwendung daher große Schwierigkeiten entgegen, eine Mischung mit dem tiefer erstarrenden rohen Kresol erfordert einen so beträchtlichen Kresolaufwand, daß man lieber gleich Kresol allein nimmt. Außerdem ist seine Flüchtigkeit nicht unbeträchtlich, ein weiterer Grund, das nächste Homologe zu wählen. Die Anlagerungsverbindungen des Phenols sind beständiger als die des Kresols, der Koeffizient k ist größer, doch ist der absolute Wert bei Kresol immer noch hoch genug, um es zu einem ausgezeichneten Absorptionsmittel zu machen. Kresol besitzt den großen Vorzug, fast alle industriell verwerteten flüchtigen Stoffe aufzunehmen. Während bisher für jeden besonderen Fall ein geeignetes Absorptionsmittel gesucht werden mußte, hat man im Kresol ein Absorbens von sehr vielseitiger Anwendbarkeit. Ueberdies findet die Aufnahme, wie die physikalisch-chemische Untersuchung zeigt, in den meisten Fällen nicht durch einfache Lösung, sondern durch Bildung der erwähnten Doppelverbindungen statt, das Lösungsmittel bietet also die Vorteile des Falles 3. Damit ist die Industrie vor eine neue Entwicklung gestellt und es eröffnen sich Ausblicke, die besonders in den gegenwärtigen Zeiten von größter Bedeutung sind.

Es ist als eine Folge der Schwierigkeiten zu betrachten, welche sich der Rückgewinnung flüchtiger Stoffe in großer Verdünnung entgegenstellen, daß man bis heute Rückgewinnungsanlagen nur dort findet, wo Dämpfe in einigermaßen erhöhter Konzentration entstehen. Die Dämpfe aus Arbeits- und Manipulationsräumen, welche eine größere Verdünnung aufwiesen, hat man vernachlässigt. Gerade hier entstehen aber, wie die Rechnung zeigt, die größeren, für die Gestehungskosten mehr ins Gewicht fallenden Verluste. Zudem hat man bisher nur wenige flüchtige Stoffe überhaupt wiedergewonneu: Alkohol, Azeton, Aether und einige wenige Speziallösungsmittel. Bei den hohen Preisen der Lösungsmittel braucht nicht erst darauf hingewiesen werden, daß heute jede Industrie bestrebt sein muß, so rationell als nur möglich zu arbeiten und besonders ihre Verluste einzuschränken. Das Absorptionsverfahren mit Kresol bietet dazu die Möglichkeit. Es wird sich vermutlich bei eingehender Kalkulation herausstellen, daß selbst größere Gewerbebetriebe, wie z. B. Lackierereien, sich mit Vorteil des neuen Verfahrens bedienen werden. Kresol erfüllt nicht nur die Forderungen, die an die Aufnahmsfähigkeit gestellt werden müssen, sondern seine Verwendung ist auch hinsichtlich der Abgabe der gelösten Stoffe sehr zweckmäßig. Die Entbindungstemperaturfür die meisten von Kresol aufgenommenen flüchtigen Stoffe liegt beträchtlich über ihrem Siedepunkt, so daß ein kleines, scharf umgrenztes Destillationsintervall entsteht. Weiters liegt der Siedepunkt des technischen Kresols so hoch (185—210°), daß sich ohne Schwierigkeit eine vollkommene Trennung von Absorbens und flüchtigem Stoff durchführen läßt und endlich ruft Kresol keine chemische Veränderung in den aufgelösten Körpern hervor, sie werden nicht angegriffen. Aber auch das Kresol braucht in keiner Weise verändert zu werden, man muß es weder verdünnen, noch sonst behandeln. Es wird bloß erhitzt und nach erfolgter Destillation wieder abgekühlt, um neuerdings Verwendung finden zu können. Die sich daraus ergebenden wirtschaftlichen Vorteile liegen klar zu Tage.

Die Bildung von Additionsverbindungen in Kresol macht sich schon durch die Wärmetönung bei der Aufnahme des flüchtigen Stoffes bemerkbar. Bei der Mischung von 1 kg Alkohol mit 4 kg Kresol z. B. werden 2 Cal. frei, Aether ergibt unter gleichen Umständen eine Wärmetönung von 60 Cal. Die latente Verdampfungswärme, welche bei der Kondensation des Dampfes gleichzeitig in Freiheit gesetzt wird, beträgt für Alkohol 250 Cal. und für Aether 90 Cal. Masson und Mc. Ewan haben die Dampfdrucke vieler Flüssigkeiten in Kresol untersucht und gefunden, daß die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei Schwefelsäure liegen, d. h. daß man auch hier für Bereiche geringer Konzentration in erster Näherung mit dem Henryschen Gesetz rechnen kann, während die Kurven später rascher steigen und nachher flach werden. Die gleichzeitige Gegenwart mehrerer flüchtiger Stoffe beeinflußt den Partialdruck nicht, solange die Verdünnung noch entsprechend groß ist. Dementsprechend übt auch das im Kresol gelöste oder aus den Dämpfen aufgenommene Wasser keinen merklichen Einfluß auf die Absorptionsfähigkeit des Kresols aus.

Der häufigste Fall ist die Rückgewinnung von Alkohol- und Aetherdämpfen. Bei einer gegebenen Anordnung hängt der Verlauf des Absorptionsvorganges und besonders der Gehalt des aus den Apparaten abfließenden Absorbens im wesentlichen von 2 Faktoren ab: 1. von der Temperatur, bei welcher die Absorption stattfindet, 2. von dem Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Gas. Wenn die Gasmenge gegeben erscheint, wie dies bei der praktischen Anwendung stets der Fall ist, kommt nur die Zulaufgeschwindigkeit des Absorbens in Betracht. Je höher die Temperatur liegt, desto geringer ist die Absorptionsfähigkeit. Für die Temperatur ist aber nicht nur die Wärmemenge maßgebend, welche von der herankommenden Luft mitgeführt wird, sondern vor allem die Wärmetönung, welche bei der Absorption stattfindet. Diese ist im allgemeinen so hoch, daß die Absorptionsapparate gekühlt werden müssen. Die Wärmetönung ist um so größer, je intensiver die Absorption ist, der Turm hat daher unten in der Nähe des Gaseintrittes eine höhere Temperatur als oben. Daß es sich hiebei um beträchtliche Wärmemengen handelt, zeigt folgendes Beispiel: Luft mit 20 g Aether und 40 g Alkohol im m³ werde mit 1 kg Kresol gewaschen. Da die spezifische Wärme des Kresols etwa 0,55 ist, vermag die freiwerdende Wärme das Kresol und die Luft um über 15° C zu erwärmen. Bei größerer Konzentration der Dämpfe oder bei geringerem Zulauf an Kresol steigt dieser Wert. Aus den Dampfdruckmessungen ergibt sich, daß eine Erhöhung der Temperatur um 10° die Aufnahmsfähigkeit des Kresols um 5—10 Prozent heruntersetzt, man wird daher trachten müssen, eine möglichst intensive Kühlung vorzunehmen und die Zulaufgeschwindigkeit des Absorbens so groß zu halten, daß eine Steigerung der Temperatur eben vermieden wird.

Mit Hilfe der eingangs gegebenen Gleichung läßt sich für jeden Wert von k der Absorptionswert berechnen. Für die rationelle Auswertung einer Absorptionsanlage soll er nicht kleiner als 50 Prozent sein. Die Konzentration der ablaufenden Flüssigkeit ergibt sich aus der Gleichung $c = \frac{ak}{q}$, worin q und k die oben angeführten Bedeutungen haben, c die Konzentration der absorbierten Flüssigkeit im Absorbens und a den Gehalt der Luft an Dämpfen pro m³ in derselben Maßeinheit wie q vorstellt. Da das Gleichgewicht infolge der endlichen Geschwindigkeit, mit welcher sich die Dämpfe in der Flüssigkeit auflösen, niemals erreicht ist, muß die Waschung, um eine hinreichend vollkommene Rückgewinnung zu gewährleisten, gewöhnlich in mehreren Türmen vorgenommen werden. Man richtet die Strömungsgeschwindigkeiten so ein, daß die ablaufende Flüssigkeit gegen 20 Prozent flüchtige Stoffe enthält. Es läßt sich auf diese Weise praktisch z. B. bei Aether und Alkohol eine Rückgewinnung von zirka 90 Prozent erreichen.

Die aufgenommenen Stoffe werden in Kresol im allgemeinen fest zurückgeha'ten, so daß sich die Verbindung erst bei einer Temperatur zu zerlegen beginnt, welche über der Siedetemperatur der tiefer siedenden Komponente liegt. Die Entbindungstemperatur für Alkohol und Aether liegt z. B. zwischen 125 und 135°. Kresol ist bei dieser Temperatur noch sehr wenig flüchtig. Wenn man etwa 10prozentige Mischungen von Aether und Alkohol mit Kresol bei 130° durch Destillation zerlegt, so sind ungefähr 3 Prozent des Destillates Kresol. Um reine Destillate zu erhalten, wird man daher die Destillation wiederholen müssen oder geeignete Kolonnen einschalten. Der kalorische Aufwand zur Zerlegung im Vergleich zu der Wärmemenge, welche für die Erhitzung des Kresols verbraucht wird, ist gering, daher ist eine sorgfältige Ausnutzung der Abwärme erforderlich 1 kg Kresol mit 20 g Aether und 40 g Alkohol nimmt bei seiner Erhitzung von 30 auf 130° einschließlich der für die Abtrennung und Destillation der Dämpfe erforderliche Wärmemenge rund 70 Cal. auf (spezifische Wärme von Alkohol und Aetherdämpfen etwa 0,44). Davon entfallen auf Kresol ungefähr 60 Cal. Der Dampfdruck des Kresols bei der Temperatur der Wäscher ist so niedrig, daß die Verluste, welche der aus den Wäschern austretende Gasstrom durch Mitnahme von Kresoldämpfen verursacht, nicht sehr ins Gewicht fallen.

Bei wiederholter Verwendung des Kresols nimmt die Zähigkeit des Absorptionsmittels beständig zu. Die Ursache davon liegt in dem Umstand, daß der aktive Sauerstoff nach der Entbindung der absorbierten Stoffe die Tendenz hat, neuerlich Anlagerungen vorzunehmen und eine Polymerisation des Kresols zu Molekülkomplexen einleitet. Durch eine Destillation im Vakuum läßt sich die Polymerisation wieder aufheben. Kresol geht auch Metallverbindungen ein, bei denen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt ist, zeigt also saure Eigenschaften. Infolgedessen greift es die Metallteile der Apparatur leicht an. Schmiedeeisen und Stahl halten dem Angriff der Flüssigkeit stand. Die Bleiauskleidung eines Wäschers, der früher für Schwefelsäure in Verwendung stand, war nach wenigen Tagen zerstört.

Die Rentabilität des Prozesses dürfte bei einem Gehalt von 2 g flüchtiger Stoffe pro m³ Luft oder weniger eine obere Grenze finden. Die Eigenschaften des Kresols gestatten aber, nicht nur die verdünnten Dämpfe, sondern auch die konzentrierten, welche aus den Arbeitsmaschinen kommen, zu absorbieren. Mit Hilfe von Kresol ist es daher möglich, starken Schwankungen in der Zusammensetzung der Dämpfe Rechnung zu tragen. In manchen Industrien, z. B. in der Zelluloidindustrie, werden Platten und Gegenstände sehr verschiedener Dicke erzeugt und getrocknet. Während nun aus dünnen Platten rasch alle flüchtigen Stoffe entweichen, dauert die Trocknung stärkerer Platten viel länger und es treten bedeutende Konzentrationsschwankungen ein. Gegen Anfang enthält die Trockenluft eine viel größere Menge flüchtiger Stoffe als gegen das Ende des Prozesses, was die Anwendung einer Rekuperation durch Kondensation unrationell macht. Man hat daher bestenfalls 10 Prozent der Lösungsmittel wiedergewonnen. Die Absorption in Kresol kann leicht den wechselnden Dampfkonzentrationen angepaßt werden und macht daher die Wiedergewinnung der so entweichenden flüchtigen Stoffe während der ganzen Dauer des Prozesses möglich.

Referate.

Ing. Kinberg. Holzimprägnierung. (Zeitschrift für angewandte Chemie 1921, Nr. 37, S. 183—184.) Autor faßt seine Ansichten über die verschiedenen Imprägniermethoden wie folgt zusammen:

1. Das reine Kyanverfahren ist, unter Annahme gleicher Ablagerungszeit vor der Imprägnierung, beim Kiefernholz nicht so gut wie beim Fichten- und Tannenholz, weil die inneren Splintteile des Kiefernholzes nicht solche Mengen natürlicher Schutzstoffe gegen Fäulnis enthalten, wie die verkernten Teile des Fichten- und Tannenholzes und somit dort eine Sicherungsquote bei mechanischer Verletzung der Holzoberfläche fehlt, welche beim Fichten- und Tannenholz vorhanden ist.

2. Man ist vielleicht in der Lage, die Kyanisierung des Kiefernholzes zu verbessern, wenn das Kiefernholz, bei gleicher Sublimataufnahme, noch mit Fluornatrium konserviert wird und ist mit Hilfe der „Gemischkyanisierung" in der Lage, das Kiefernholz ebensogut zu kyanisieren, wie das Fichten- und Tannenholz, bei gleicher Sublimataufnahme und reiner Kyanisierung konserviert werden

3. Wenn man bei der Konservierung des Holzes freie Wahl hat, soll man das Kiefernholz unter Druck mit

a) Fluornatrium und Teeröl im Gemisch,
b) Chlorzink und Teeröl im Gemisch,
c) reinem Teeröl nach dem Rüpingverfahren

bis auf den Kern imprägnieren. Hat man aber bereits ausgedehnte Kyanisierungsanlagen, welche benutzt werden müssen, und man ist auf Kiefernholz angewiesen, kann man das Kiefernholz auch mit der „Gemischkyanisierung" vielleicht ebensogut gegen Fäulnis schützen, wie bei der Imprägnierung nach Verfahren a und b, jedoch nicht so gut, wie nach dem Verfahren c. Die definitive Antwort, ob die Gemischkyanisierung des Kiefernholzes ebensogut ist, wie die Druckimprägnierung nach Verfahren a und b, kann erst gegeben werden, wenn die Gemischkyanisierung einige Jahre in Verwendung gestanden, so daß man in der Lage ist, eine annähernd richtige Auswechslungskurve zu bestimmen. Das Fichten- und Tannenholz soll man nur mit reinem Quecksilbersublimat nach dem Kyanverfahren konservieren. —s.

Dr. Carstens, Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel nach dem Bayer-Verfahren. (Vortrag Stuttgart 21. Mai 1921.) Die Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel aus der Luft beruhte bisher auf Abkühlung der Luft unter den Taupunkt des betreffenden Dampfes oder auf Absorption der Dämpfe durch eine passende Flüssigkeit. Als drittes neues Verfahren ist die Adsorption der Dämpfe durch Holzkohle, das Bayerverfahren, hinzugekommen, das während des Krieges von Dr. Friedrich Runkel ausgearbeitet wurde.

Die von den Dämpfen zu befreiende Luft wird durch Kessel geleitet, welche mit hochaktiver Kohle gefüllt sind. Nachdem die Kohle gesättigt ist, wird das adsorbierte Lösungsmittel durch Dampf ausgetrieben und so zurückgewonnen. Die Kohle wird getrocknet und ist dann von neuem benutzbar.

Bei der Adsorption wird eine erhebliche Wärmemenge entwickelt, die sich aus der Benutzungswärme der Flüssigkeit und ihrer Verdampfungswärme zusammensetzt. Die bei der Adsorption wirkenden Kräfte sind durch die Arbeiten van Bemelens, sowie Zsigmondis und seiner Schüler aufgeklärt. Die Abhängigkeit der Dampfdruckerniedrigung von der Sättigung der Kohle wird durch die Gleichung von Freundlich für die Absorptionsisotherme wiedergegeben.

Zur Durchführung des Verfahrens verwendet man Adsorptionskessel von 1—4 qm Querschnitt, in denen die Kohleschicht etwa 1 m hoch ist. Die Luftgeschwindigkeit in der Kohle beträgt 20 bis 25 cm in der Sekunde. Der Widerstand der Kohle ist klein. Die Apparate und die Kohle werden nur ganz wenig abgenutzt. Abschreibungen und Reparaturunkosten sind daher gering. Der Dampfverbrauch hängt von der Qualität des Dampfes ab. Man muß trockenen, am besten überhitzten Dampf benutzen. Das Verfahren und seine Grundlagen werden durch eine Reihe von Bildern und Experimenten erläutert. Es ist das einzige Verfahren, das ohne Einschränkung für alle Lösungsmittel anwendbar ist. Eigentümerin des Verfahrens sind die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen.

Bücher-Besprechungen.

Lunge-Berl. **Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie,** herausgegeben von Professor Dr. **E. Berl,** (Techn. Hochsch. Darmstadt). Sechste umgearbeitete Auflage. Verlag von Julius Springer in Berlin, 1921. — Preis gebunden Mk. 64.—.

Für den Nitrozellulose-Chemiker (Rohzelluloid- usw. Fabriken) ist dieses außerordentlich inhaltreiche Taschenbuch unentbehrlich; neben dem allgemeinen Teil (S. 1—112) möchten wir besonders die Kapitel über Brennmaterialien und Feuerungen, dann über Schwefelsäurefabrikation und Salpetersäurefabrikation usw. hervorheben. Sowohl Tabellen wie Text sind sorgfältigst durchgesehen und ergänzt. Die vom Herausgeber mit v. Boltenstern neu angegebener Methode zur Analyse von Mischsäuren ist aufgenommen.

Das höchst wertvolle Taschenbuch wird zu den vielen alten Freunden sich gewiß viele neue erwerben. —s.



Patent-Bericht.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

Brit. Patent Nr. 23316/1913. Henry Roßler in London. Löschpapierersatz. Man mischt Sand, Kalk, Wasser und Gips und formt das Gemisch nach Belieben. K.

Brit. Patent Nr. 24417/1913. Frederick William Golberg in London. Verfahren zum Behandeln von Holz oder ähnlichem faserigen Material. Man kocht das Holz in einem Gemisch eines gesättigten Kohlenwasserstoffer (Paraffin) mit einem animalischen, mineralischen oder vegetabilischen Wachs (Karnauba Wachs), einem oxydierten Kohlenwasserstoff (Harz) und einem Farbstoff. K.

Brit. Patent Nr. 4567/1914. Franz Beckmann in Warschau. Herstellung eines neutralen Anstrichbindemittels in Form eines Pulvers für häusliche und dekorative Anstrichzwecke. Man mischt 100 Teile Kalkpulver, 50 Teile Zuckerpulver, Kartoffelmehl und Dextrin. K.

Brit. Patent Nr. 5147/1914. James Seymour Lucock in London. Masse zum Blankhalten von poliertem Stahl und anderen Flächen. Man mischt raffiniertes Paraffin, Stärke und Tonerde. K.

Brit. Patent Nr. 7087/1914. The British Patent Surbrite Company, Limited und Ernest George Meadway in London. Verfahren zur Herstellung von metallischen Anstrichmassen. Man mischt Metallpulver, Mastixgummi, Kautschuklösung und Zelluloid in einem Lösungsmittel (Amylazetat). K.

Brit. Patent Nr 9926/1914. Rudge-Whitworth und Henry Leonard Heathcote in Coventry (Warwick). Verfahren zur Behandlung von Eisen oder Stahl, um sie vor Rost zu schützen. Das Metall wird mit einem Ueberzug von Eisenphosphat versehen und darauf ein Zelluloidlack gebracht. K.

Brit. Patent Nr. 10797/1914. Isador Lewis Halman in Norfolk (Massachusetts). Flüssiges Reinigungsmittel, das zum Entfernen von Anstrichen, Lacken und Emaillen dienen kann. Das Mittel besteht aus einer höchstens 10 Prozent Alkalihydrat, höchstens 2 Prozent Alkalikarbonat, 3 Prozent Ammoniumchlorid und 5 Prozent Alkohol enthaltenden Flüssigkeit. K.

Brit. Patent Nr. 13440/1914. Mannesmannröhren-Werke in Düsseldorf. Herstellung von das Rosten verhindernden Agentien. Man erhitzt 1 Teil Lein-, Raps- oder eines ähnlichen Oeles und 1 Teil Harz auf 170—200° C, setzt Schwefel oder Schwefelchlorür in geringer Menge zu, löst das Gemisch in 1 Teil Teeröl o. dgl. (niedrigsiedendes Rohpetroleum, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol o. dgl) und gibt etwa 5 Teile Kohlenteer, der frei von Wasser ist, zu. K.

Brit. Patent Nr. 15465/1914. Robert Atkinson Mc. Quitty in London. Herstellung von Gelatineblättern. Flüssige Gelatine wird über eine dehnbare Grundfläche gespritzt und letztere sodann über eine gekrümmte Fläche gebogen. Die Gelatineschicht wird getrocknet, abgenommen und geschnitten. K.

Brit. Patent Nr. 17028/1914. Ernst Eduard Wyssen in Schwarzenburg (Schweiz). Schreibtabletten. Kieselsäureanhydrid wird in fein verteilter Form mit einem wasserbeständigen, gefärbten oder ungefärbten Lack gemischt. K.

Brit. Patent Nr. 24106/1914. Christian Ludwig Engolf Melsom in Brixton. Verfahren zur Herstellung von Stoffen beständiger und wasserdichter Art. Leim oder Gelatine werden in abgerahmte Milch gebracht, mit Glyzerin gemischt und erhitzt. K.

Brit. Patent Nr. 997/1915. Arthur George Hopkins in Kidderminster. Petroleumsicherer Anstrich. Die Anstrichmasse besteht aus Natriumsilikat, leichtem gefälltem Kalk, der mit Oel gut emulgiert ist, gelöstem Eiereiweiß und Bleikarbonat. K.

Brit. Patent Nr. 1441/1915 William James Raudall in Bristol. Herstellung von Oelanstrichmassen. Man löst in 1 Gallone Terpentin bei 130—140° 1 ℔ eines festen Kohlenwasserstoffes und eventuell 1½ Unze eines vegetabilischen Wachses, gibt 1 Gallone Kopallack, 1 Gallone Terpentinöl, ¾ Gallone holländisches Standöl, ¼ Gallone eines Sikkativs und 2 Unzen gemahlenen, kalzinierten Borax hinzu; von dieser Mischung mischt man 200 ℔ mit 320 ℔ Zinkoxyd oder -sulfid, 40 ℔ Bariumsulfat und 40 ℔ pulverisiertem Ton. K.

Brit. Patent Nr. 4701/1915. Giovanni Lizieri in Neucastle-on-Tyne. Mischung zum Ueberziehen der Außenfläche von Isoliermaterial. Man löst Fischleimseife in methyliertem Weinspiritus und setzt kalzinierten Magnesit zu. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Amerikan. Patent Nr. 1358996. William Sondergard in Spokane, Washington. Masse für Schaukartenschreiber, Artisten, Architekten. Man mischt feinstes Metallpulver mit schleimigen Stoffen. K.

Amerikan. Patent Nr. 1357688. Harry Chislet in Schenectady. Japanlack. Dieser Lack besteht aus einer Emulsion von asphaltischem Material, einem trocknenden Oel und Leim in Wasser. K.

Amerikan. Patent Nr. 1358226. Frank Mc. Philipps in Toledo. Ohio. Wasserdichte Masse. Man mischt 6 Teile eines Petroleumdestillats, 3 Teile Gilsonit und 1 Teil Fischöl. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Seitdem die **Pulverfabrik Düneburg** infolge des Krieges die Pulverfabrikation nur noch mit 1 Prozent der früheren Produktion betreiben darf, sind viele Versuche zu einer Umstellung des Betriebes gemacht worden. Jetzt werden dort Vulkanfiber, Fußbodenbelege, Triolin- und Textilfasern der verschiedensten Art hergestellt. Zahlreiche Handwerker sind auf der Fabrik tätig, um die Gebäude für die Betriebsumstellung umzubauen. Die von der Betriebsverwaltung an die neuen Erzeugnisse geknüpften Erwartungen beginnen sich in vollem Maße zu erfüllen.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12a, 4. F. 45320. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren und Vorrichtung zum Aufsaugen fester und zähflüssiger Stoffe bei der Sublimation und Destillation. 18. IX. 19.

12d, 25. H. 73077. E. de Haën, Chemische Fabrik „List" G. m b H., Seelze b. Hannover. Verfahren zur Herstellung getrübter od. undurchsichtiger Kolloidhäutchen für Filtrationszwecke. 3. XI. 17.

22g, 5. B. 98914. Georg Brunhübner, Pforzheim. Verfahren zur Herstellung eines Lederputzmittels aus Pilzen oder Pilzextraktrückständen. 21. III. 21.

22i, 4. B. 87507. Eugen Bergmann, Bensheim. Verfahren zur Gewinnung von Gelatine und Leim aus Knochen. 1 X. 18.

29b, 2. K. 71686. Fr. Küttner, Kunstseidespinnerei u. Ernst Profeld, Pirna. Verfahren zur Befreiung getrübter Flüssigkeiten von schwebenden festen Teilchen. 19. I. 20.

8d, 20. K. 72522. Jakob Keller, Zürich (Schweiz). Maschine zum Glänzendmachen von Wäsche. 26. III. 20. Schweiz 23. V. 19.

12d, 23. H. 74916. E. de Haën, Chemische Fabrik „List" G. m. b. H., Seelze b. Hannover. Verfahren zum Reinigen von Oelen. 1. VIII. 18.

12o. 27. Sch. 52809. C. & G. Müller, Speisefettfabrik, A.-G., Neukölln. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Hydrogenisation von ungesättigten organischen Verbindungen. 26. III. 18.

12p, 15. T. 23101. Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Darstellung von Hexamethylentetramin. 9. IX. 19.

12o, 13. M. 67906. Dr. Felix Mach, Augustenberg, P. Grötzingen i. Baden und Paul Lederle, Durlach. Verfahren zur Gewinnung von Zitronensäure, Weinsäure und anderen organischen Säuren. 8. I. 20.

22g, 7. W. 56653. Dipl.-Ing. Johann Wirth, Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung widerstandsfähiger Ueberzüge auf Eisen oder sonstigen Metallflächen mittels Kondensationsprodukten aus Phenol und Formaldehyd. 9. XI. 20.

39a, 14. N. 19251. Richard Niescher, Krefeld. Formpresse mit zweiteiliger Hohlform für Gegenstände aus halbstarrem Gut. 25. IX. 20.

Erteilungen:

22i, 2. 337956. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. R. Klebmittel. 4. VI. 18.

39b, 8. 337960. Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Kunstholz und Gegenständen aus demselben. 13. III. 19.

76b, 37. 338054. Mechanische Weberei Altstadt G. m. b. H., Altstadt b. Ostritz, Sa. Vorrichtung zur Herstellung von Putzschwämmen und Papierwischern aus Textilfäden. 6. II. 20.

12o, 19. 338030. Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Diolefinen und ihren Polymerisationsprodukten. 24. IV. 18.

8k, 3. 337841. Anhydat-Leder-Werke A.-G., Hersfeld, Hessen-Nassau. Verfahren zur Behandlung von Faserstoffen. Zus. z. Pat. 276619. 14. XII. 16.

8k, 4. 337842. Hans Meding, Badisch-Rheinfelden. Verfahren zum Feuersichermachen von Gewebe, insbesondere zur Erzielung eines Flammenschutzes für Arbeitskleider der Sprengstoffindustrie. 22. X. 18.

8m. 2. 337887. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren, die tierische Faser für die Aufnahme von Farbstoffen schwer- oder unempfindlich zu machen. 30. X. 15.

22h, 4. 338475. Dr. Arnold Hildesheimer, Wandsbek b. Hamburg. Verfahren zur Herstellung geschmeidiger Lacke aus Zelluloseestern. 9. IV. 18.



22i, 2. 338516. Ferdinand Sichel, Kommandit-Ges., Hannover-Linden u. Dr. Ernst Stern, Hannover. Verfahren zur Herstellung eines insbesondere für Leder verwendbaren Klebmittels 23. III. 19.

22i, 4. 338488. Heinrich Hiltner, Nürnberg. Verfahren zur Herstellung eines Kleb- und Imprägnierstoffes. 12. IV. 19.

22i, 4. 338489. Karl Nießen, Pasing b München. Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion entfetteter Knochen oder sonstiger leimgebender Bestandteile. 28. XI. 19.

39b, 2. 338295. Xylos Rubber Company Limited, Manchester, Engl. Verfahren zur Regnerierung von Kautschuk. 2. IX. 19.

39b, 10. 338296. Ernst Krause, Berlin-Steglitz u. Hans Blücher, Leipzig-Stötteritz. Verfahren zur Herstellung von Kunstmassen. 4. V. 20.

Gebrauchsmuster:

22g, 777347. Eugen Leonhardt, Karlsruhe i. B. Schuh- und Lederputzmittel in fester Stangenform. 14. IV. 21.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

1. Septemberheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26. | 11. Jahrg. Nr. 17

INHALT:

Ueber den Einfluß höherer Temperatur auf Zelluloid und ähnliche Erzeugnisse.

Ausgezogen und überarbeitet nach H. N. Stoke's und H. C. P. Weber's gleichnamiger Abhandlung in Technologic Papers of the Bureau of Standards No. 98.

Von Professor Dr. H. Brunswig, Neubabelsberg.

1. Einleitung.

Auf Veranlassung der Regierungs-Abteilung für Ueberwachung der Dampfschiffahrt studierte das Bureau of Standards im Jahre 1907 die Literatur über Zelluloid nebst verwandten Erzeugnissen und prüfte im Anschluß daran experimentell die Frage der Gefahren bei Gebrauch und Beförderung derselben. Vorliegende Abhandlung gibt diese Arbeit auszugsweise und etwas überarbeitet wieder.

Fast alle aus Nitrozellulose gefertigten plastischen Massen enthalten, wie unsere (d. h. der obengenannten Verfasser) Analysen zeigen, Kampfer und häufig auch noch wechselnde Mengen von Beschwerungsstoffen, namentlich Zinkoxyd. In der Regel kommen auf 2 Teile Nitrozellulose 1 Teil Kampfer. Abgesehen von Schwankungen in der Herstellungsweise, darunter solchen, die eine erhöhte Wärmebeständigkeit erstreben, sowie einigen Verschiedenheiten im Zusatzstoffe, hat alles Zelluloid der Hauptsache nach immer die gleiche chemische Zusammensetzung.

2. Einfluß höherer Temperaturen.

Schon die Tatsache, daß Nitrozellulose zur Explosion gebracht werden kann, beweist hinlänglich, daß diese Zersetzung eine exotherme ist, d. h. daß die Zersetzung von Nitrozellulose Wärme frei macht, nicht solche bindet. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß der exotherme Vorgang eine wesentliche Aenderung erfahre, wenn die Nitrozellulose mit anderen Substanzen gemischt ist. Unsere Versuche lehren, daß Zelluloid, welches gegen Wärmeverluste geschützt ist und auf eine Temperatur von etwa 135 Grad gebracht wird, sich sehr rasch noch weiter erhitzt. Wohl tritt diese Wirkung schon bei tieferen Temperaturen ein, doch ist sie bei 135 Grad besonders ausgesprochen, ohne daß es einer ausgesucht guten Isolierung bedürfte. Je vollkommener die entbundene Wärme zurückgehalten wird, um so schneller steigt die Temperatur, bis das Zelluloid schließlich in plötzliche Zersetzung übergeht. Die Zersetzung des Zelluloides weicht daher von derjenigen des Holzes, der Baumwolle und ähnlicher Stoffe insofern ab, als sie von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet ist und die Temperatur dauernd steigert, solange die entbundene Wärme zurückgehalten wird.

Ob Nitrozellulose enthaltende plastische Massen freiwillig zu entflammen vermögen oder unter geeigneten Bedingungen auch unmittelbar verpuffen können, scheint noch unerwiesen zu sein. Die in Rede stehenden Massen gleichen den Explosivstoffen darin, daß sie bei höherer Temperatur sich sehr rasch zersetzen, gelegentlich auf eine nicht vorhersehbare Weise. Wo die kritische Temperatur liegt, ist an sich von geringerer Bedeutung; jene bedeutet ja nur den Höhepunkt eines Vorganges, welcher bereits bei viel tieferer Temperatur langsam einsetzt und um so schneller fortschreitet, je wirksamer die entwickelte Wärme durch Verpackung oder sonstige Isolationsmittel zurückgehalten wird. Desgleichen ist es nicht möglich anzugeben, bei welcher Temperatur die langsame Zersetzung anfängt, bedenklich zu werden, da auch dieser Umstand von der Güte der Isolierung abhängt. Es genüge der Hinweis, daß unser bestes Zelluloid in einer Umgebung von nicht über 120 Grad zu plötzlicher Zersetzung gebracht werden konnte und daß ohne Zweifel bei besserer Isolierung oder in größeren Mengen es sich auch unterhalb jener Temperatur hätte zersetzen können. Auf die genannte Temperatur kann Zelluloid leicht bei einem Zimmerbrande kommen, ohne von dem Feuer selbst getroffen zu werden Bei dieser Zersetzung treten plötzlich große Mengen heißer Gase auf, welche in Berührung mit Luft leicht entflammen

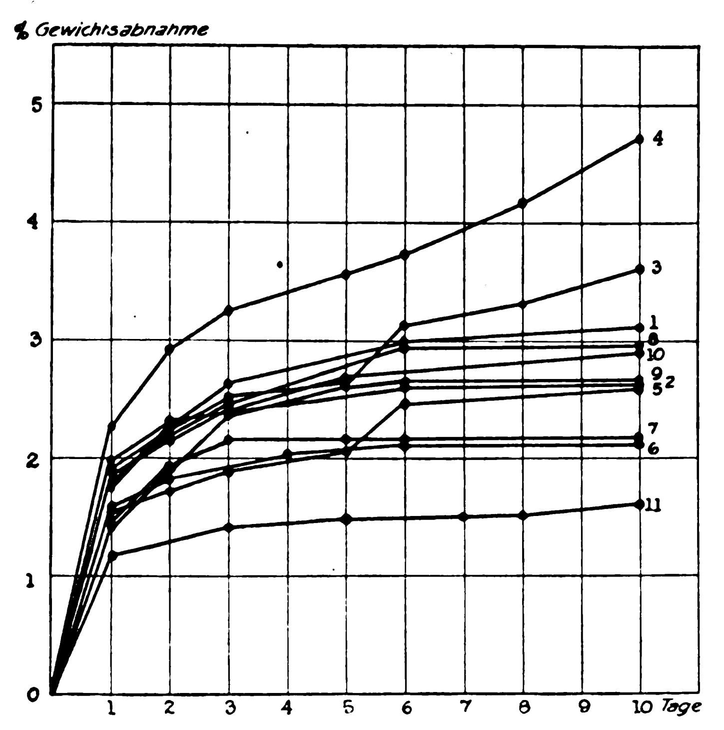


Fig. 1. Gewichtsabnahme bei 60 ° C.

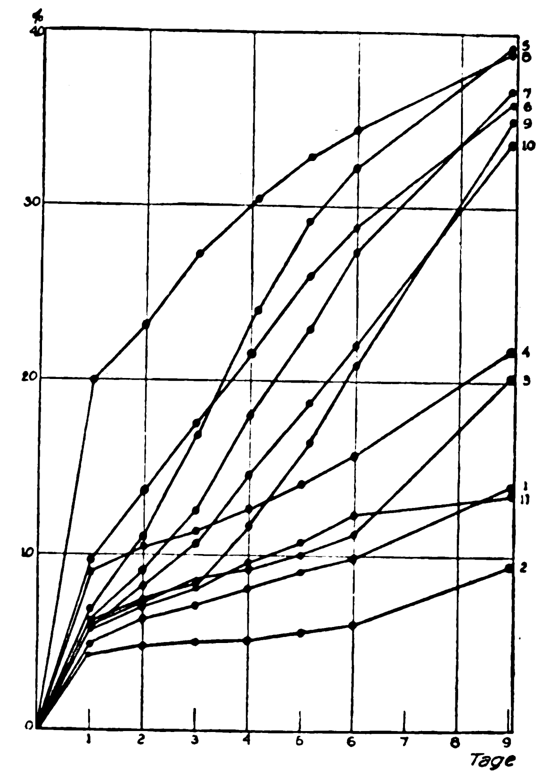


Fig. 2. Gewichtsabnahme bei 100 ° C.

oder explosionsfähige Mischungen ergeben und, da sie wechselnde Mengen Kohlenoxyd und Stickstoffoxyde enthalten, giftig und zum Teil erstickend wirken.

Zelluloid ist weit leichter entflammbar als Holz unter gleichen Bedingungen, und seine Flamme ist schwieriger auszulöschen. Es ist nicht das Zelluloid selbst, welches brennt, sondern die daraus entwickelten Gase, was ja auch für andere, mit Flamme brennende Substanzen zutrifft. Während aber Holz erst nach Erhitzung von außen oder infolge der eigenen Verbrennung entflammbare Gase entwickelt, liefert Zelluloid aus sich heraus, ganz ohne Mitwirkung der Verbrennung, genügend Wärme, um die einmal begonnene Zersetzung aufrecht zu erhalten. Deshalb ist es nicht möglich, auf dem Wege des Luftabschlusses eine im Gange befindliche Zersetzung zu unterbinden, vielmehr wird die Entwicklung entflammbarer Gase weitere Fortschritte machen. Zur Entzündung von Zelluloid bedurfte es keiner größeren Wärmequelle als eines Luftbades von 135 Grad, und um durch Vermittlung von Zelluloid Baumwolle und dessen Gase zu entflammen, reichte schon eine Dampfschlange von 120 Grad aus.

Zwischen Zelluloiden amerikanischer Firmen und solchen europäischen Ursprunges konnte weder nach Zusammensetzung noch Verhalten ein erheblicher Unterschied festgestellt werden. Einige Muster waren wärmebeständiger als andere, doch ohne Beziehung zur Herkunft. Wir erachten somit die von uns geprüften, im Jahre 1908 bezogenen plastischen Massen aus Nitrozellulose für durchschnittlich gleich haltbar oder auch nicht, je nach der Sachlage.

3. Versuche über den Einfluß erhöhter Temperatur.

Die zu den Versuchen herangezogenen Zelluloidmuster waren teilweise von den Herstellern geliefert, teilweise hatte man sie in Geschäften aufgekauft. Letztere Muster betrafen Gegenstände der mannigfaltigsten Art, hauptsächlich Spielwaren deutschen und französischen Ursprungs, außerdem Kämme, Bürsten, Kragen und dergleichen; erstere lagen in Tafeln von 0,15 bis 13 mm Stärke vor, wie solche zur Anferti-gung der Handelsware verwendet werden.

a) Gewichtsabnahme bei 60 Grad.

Elf Muster Zelluloid wurden zehn Tage hindurch auf 60 Grad in einem Thermostaten erhitzt. Jedes Muster umfaßte 6 bis 7 Stück etwa 3—4 cm große, in je eine Zwischenlage von Seidenpapier eingeschlagene, insgesamt fest eingehüllte Tafeln. Diese Anordnung hatte den Zweck, unseren Versuch der üblichen Verpackungsweise für Zelluloid anzupassen. In Figur 1 sind die beobachteten Gewichtsabnahmen graphisch eingetragen.

Die größte Gewichtsabnahme erfolgte in den ersten 24 Stunden der Erhitzung. Nach etwa sechs Tagen erreichte der Gesamtverlust etwa 2 bis 3 Prozent, ohne daß weitere Zunahme zu bemerken gewesen wäre. Auch sonstige Veränderungen traten nicht zutage; die Umhüllungen blieben unverletzt, und die Gegenstände hatten ihr ursprüngliches Aussehen bewahrt.

b) Verhalten bei 100 Grad.

Wurde Zelluloid in einem luftleeren Rohre auf 100 Grad erhitzt, dann verflüchtigte sich der Kampfer zum größten Teile und schlug sich, gemeinschaftlich mit etwas Lösemittel, an dem kühleren Rohrende nieder. Im Verlaufe mehrerer Stunden erreichte die Gewichtsabnahme des Zelluloids infolge Verlustes von Kampfer 5 bis 6 Prozent. An diesem Punkte kam der Vorgang zum Stillstande, da der Innendruck im Rohre auch infolge chemischer Zersetzung des Zelluloids zugenommen hatte.

Die unter a) angegebene Behandlungsweise des Zelluloids wurde ebenfalls bei 100 Grad vorgenommen. Die Proben hatte man aus denselben Stücken in gleicher

Muster	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Gewichtsabnahme . .	14,0	19,4	20,2	21,8	39,2	36,0	36,8	38,9	35,0	33,7	13,4
Kampfergehalt. . . .	26,9	31,4	19,4	20,3	23,3	21,6	21,9	26,9	26,1	21,6	26,0
Unterschied	—	—	0,8	1,5	15,9	14,4	14,9	12,0	8,9	12,1	—

Größe entnommen und in Papier gewickelt. Die Beobachtungen fanden von Tag zu Tag statt und sind in Figur 2 niedergelegt.

Es ergibt sich eine ziemlich gleichmäßige Gewichtsabnahme im Verlaufe des ersten Tages, die für die verschiedenen Muster ungleiche Beträge erreicht und nach neun Tagen zwischen 9,4 Prozent und 39,2 Prozent wechselt. In mehreren Fällen war die Papierhülle schon nach dem ersten Tage der Erhitzung angesengt; am Schlusse der Beobachtungsreihe befand sie sich stark verändert, teilweise angesengt, gelb und brüchig, so daß sie zu Staub zerrieben werden konnte. Der größten Gewichtsabnahme begegnete man bei Mustern, welche sich gewaltig aufgebläht und in schwammige Massen umgewandelt hatten. Diese waren brüchig, leicht zu pulverisieren, und auch die Färbemittel waren gänzlich verändert. Kampfergehalt und Gewichtsverlust sind in Tafel 1 miteinander in Vergleich gestellt.

Dieser Vergleich lehrt, daß die Gewichtsabnahme in der Mehrzahl der Fälle größer ist als der Kampfergehalt. Macht man die Annahme, daß aller Kampfer verflüchtigt sei, dann gehen noch 1 bis 16 Prozent Gewichtsverlust zu Lasten der Zersetzung. Daß übrigens nicht aller Kampfer abdestilliert ist, dafür sprechen die Muster 1, 2 und 11. Bemerkenswert erscheint das Fehlen des Parallelismus zwischen den Versuchen bei 60 Grad und denen bei 100 Grad, wie namentlich aus dem ungleichen Verhalten der Muster 4 und 11 einerseits, 2 und 5 andererseits hervorgeht.

c) Zersetzung bei 110 Grad.

Eine Anzahl Zelluloidmuster wurden in einem Thermostaten acht Tage auf 110 Grad erhitzt; eine andere Reihe unterlag derselben Behandlung zehn Tage hindurch. Was die sonstige Anordnung des Versuches anlangt, so waren die Muster nicht eingehüllt; es waren Tafeln von 5—10 g Gewicht, die man leicht in Bündel zusammengerollt hatte. Als Thermostat diente ein elektrisch geheizter Ofen mit automatischem Temperaturregler. Für beständigen Umlauf der Innenluft sorgte ein elektrisch angetriebener Rührflügel.

Diese Versuchsreihe leitet zu einer bemerkenswerten Tatsache hin. Die nicht eingehüllten Muster haben in gleich langer Erhitzungsdauer, verglichen mit den eingehüllten Mustern, bei 110 Grad weniger an Gewicht eingebüßt als letztere bei 100 Grad. Die Erklärung für diese Erscheinung liegt nahe. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrozellulose ist bekanntlich davon abhängig, ob deren Zersetzungsprodukte mit ihr in Berührung bleiben oder nicht; im ersteren Falle erfolgt beschleunigte Zersetzung. Weiter unten wird gezeigt, daß bei Umhüllung und Schutz des Zelluloids gegen Wärmeableitung die Temperatur der Masse um so höher über diejenige der Umgebung steigt, je besser die Isolierung ist. Wie schon hervorgehoben, verläuft die Zersetzungsreaktion des Zelluloids stark exotherm, und da diese Substanz ein schlechter Wärmeleiter ist, so liegen die Bedingungen für örtliche Wärmeanhäufung recht günstig.

(Fortsetzung folgt.)

Beiträge zur Lackanalyse.

Von Prof. Max Bottler, Würzburg.

Die Prüfung der Lacke ist zur Zeit meist nur eine praktische, da eine genaue chemische Analyse derselben wegen der stets sich ergebenden Schwierigkeiten nur selten ausgeführt werden kann. In den letzten Jahren war ich mehrmals veranlaßt, chemische Untersuchungen von Lacken, die mit flüchtigen Lösungsmitteln hergestellt wurden, auszuführen. Im nachfolgenden soll zunächst beschrieben werden, in welcher Weise 3 aus dem Auslande bezogene Lacke geprüft wurden. Anknüpfend folgen dann Angaben über das Verhalten der Harze bei chemischer Einwirkung, bei der Behandlung mit Lösungsmitteln usw. Ueber die Art und die Beschaffenheit des in den Lacken vorhandenen Lösungs- und Verdünnungsmittels war nichts bekannt. Nach der Aussage der Interessenten handelte es sich um flüchtige Lacke. Es konnten deshalb außer Spiritus auch Amylalkohol, Amylazetat, Holzgeist, Azeton, Azetonersatz (Methyläthylketon), Aether, Benzin, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe, Terpentinöl usw. anwesend sein.

Aus den bei der physikalischen Prüfung (Geruch, Verreiben auf der Hand, Verdunsten auf einer Glasplatte usw.) gemachten Wahrnehmungen konnte auf die Anwesenheit von Weingeist, Aether und Terpentinöl geschlossen werden. Durch Destillation von genau abgewogenen Mengen der Lacke aus dem Wasserbade, wozu man Rundkolben mit Kugelaufsatz benutzte, ermittelte man die Mengen von Weingeist, Aether und Terpentinöl. Es wurde fraktioniert destilliert; die übergehenden gekühlten Destillate fing man in graduierten Zylindern auf. Benzin, Benzol und andere Lösungs- und Verdünnungsmittel waren in den Lacken nicht vorhanden. Aus dem Aussehen und dem Verhalten der Destillationsrückstände ließ sich nach dem Trocknen derselben erkennen, daß zur Herstellung der Lacke Harze von nicht allzuharter Beschaffenheit gebraucht wurden. Um zu erfahren, welche Harze bei Fabrikation der Lacke Verwendung fanden, führte man zunächst qualitative Analysen aus. Man bediente sich zur Ermittlung sowohl der von Rebs angegebenen Verfahren als auch der Farbenreaktionen mit Halphens Reagens. Auch die Wolffsche Methode kam zur Anwendung.

Der Destillationsrückstand von Lack I wurde gepulvert und kleine Mengen desselben nacheinander mit konzentrierter Essigsäure, stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Benzin behandelt. Es konnte hierdurch keine Lösung erzielt werden. Zufolge dieses Verhaltens mußte auf die Anwesenheit von Manilakopal und eventl. Sandarak geschlossen werden, denn Schellack, Terpentinharz und Akaroidharz würden sich in konzentrierter Essigsäure gelöst haben. Der Lack gab auch auf Zusatz von konzentrierter Essigsäure eine weiße Fällung, wie dies bei Manilakopallacken der Fall ist. Da sich Sandarak wie Manilakopal verhält, so mußte durch eine Farbenreaktion ermittelt werden, ob nur Manilakopal oder Sandarak oder eventl. ein Gemenge dieser beiden Harze vorhanden war. Zur Feststellung benützte man das Halphensche Reagens. Letzteres besteht bekanntlich aus 2 Lösungen. Die eine Lösung wird durch Auflösen von 1 Volumen Phenol in 2 Volumen Tetrachlorkohlenstoff, die andere durch Auflösen von 1 Volumen Brom in 4 Volumen Tetrachlorkohlenstoff hergestellt. Man löste eine kleine Menge des gepulverten, schwach gelblich gefärbten Harzrückstandes in 1,5 ccm der Phenollösung und goß diese Lösung vorsichtig in eine Vertiefung einer Porzellanplatte. In eine unmittelbar neben dieser Vertiefung befindliche zweite Vertiefung der gleichen Porzellanplatte wurde 1 ccm der Bromlösung gegossen. Man ließ nun die von letzterer entweichenden Bromdämpfe auf die Oberfläche der in die erste Vertiefung gegebenen Harzlösung einwirken. Es wurde dies in der Weise bewerkstelligt, daß man die Bromdämpfe durch vorsichtiges Blasen einige Zeit über die Oberfläche der Harzlösung hinstreichen ließ und dann das Ganze mittels einer Glasglocke bedeckte. Die Operation führte man wegen der Bromdämpfe im Freien aus. Die Harzlösung nahm rasch eine bräunlichgrüne Farbe an, die allmählich vorübergehend violett und schließlich dunkelpurpurn und braun wurde. An den entfernteren

Stellen erschien die Färbung fast sofort braun. Nach einem Tage war die braune Farbe vorherrschend. Bei Anwesenheit von Sandarak würde zunächst eine Lilafärbung der Harzlösung eingetreten sein. Da sich eine solche nicht zeigte, so war — gemäß obiger Farbenreaktion — wahrscheinlich nur Manilakopal vorhanden. Aus der Beschaffenheit des Harzrückstandes, welcher bei 155° C schmolz, sich in 96prozentigem Alkohol vollständig auflöste, hingegen in Benzin, Ammoniak und Eisessig unlöslich war, konnte erkannt werden, daß zur Herstellung des Lackes tatsächlich eine weichere Manilakopalsorte verwendet wurde. Bekanntlich hat auch H. Wolff eine Methode (Farben-Ztg. 21, Bd. II, p. 1198) angegeben, die zur Unterstützung bei der Prüfung von spirituösen Lacken benützt werden kann. Es sollen bei diesem Verfahren 3 g des Harzes oder Harzgemisches bezw. des harzigen Destillationsrückstandes in 12 ccm Alkohol (90prozentig) aufgelöst und filtriert werden. Zu 9 ccm des Filtrates fügt man aus einer Bürette tropfenweise Wasser bei, bis nach kräftigem Schütteln eine bleibende, durch ausgefallene Harzteilchen verursachte Trübung eintritt. Wolff bezeichnet die Anzahl der verbrauchten Zehntelkubikzentimeter als „Fällungspunkt". Bei zwei diesbezüglichen Versuchen wurden je $^{3}/_{10}$ ccm Wasser verbraucht. Bei weichen Manilakopalen beträgt der niedrigste Fällungspunkt 2, der höchste 4 (im Mittel 2,5) bei einer Verwendung von 90prozentigem Alkohol, wie es auch der Fall war. Es dürfte hier darauf aufmerksam zu machen sein, daß alle nicht flüchtigen Bestandteile aus einem spirituösen Lack ausfallen, wenn man eine Probe desselben mit einer größeren Menge Wasser mischt. Die durch Wasser abgeschiedenen Bestandteile können mit Wasser wiederholt ausgewaschen, dann getrocknet und geprüft werden. Da bei geeigneter Behandlung von Proben des gepulverten Harzrückstandes mit konzentrierter Essigsäure, sehr verdünntem Salmiakgeist und Benzin festgestellt wurde, daß Schellack, Terpentin und Akaroidharz — wegen der Unlöslichkeit des Destillationsrückstandes in den genannten Flüssigkeiten — nicht vorhanden sein konnten, so handelte es sich bei dem geprüften Lackprodukt I um einen spirituösen Manilakopallack. Behufs Herstellung des Lackes wurde dem zur Lösung verwendeten Weingeist etwas Terpentinöl zugesetzt und hierdurch die Löslichkeit des Manilakopals gefördert.

Zur quantitativen Bestimmung wurde eine neu abgewogene Menge des Lackes durch Destillation aus dem Wasserbade (wie oben angegeben) von dem Lösungsmittel befreit. Es ist dabei besonders zu beachten, daß sämtliche Dämpfe durch genügende Kühlung verdichtet werden. Der aus Manilakopal bestehende Destillationsrückstand wurde über Schwefelsäure getrocknet und auch gewogen. Ein zur Kontrolle synthetisch (aus Manilakopal und 90proz. Spiritus mit Terpentinölzusatz) nach den ermittelten, hier aus geschäftlichen Gründen nicht mitteilbaren Gewichtsverhältnissen hergestellter Lack verhielt sich dem geprüften ganz ähnlich. Lack II wurde im ganzen wie Lack I geprüft. Bei der Destillation desselben aus dem Wasserbade erhielt man einen Rückstand von schwach rötlichgelber Färbung. Das Destillat bestand aus mit etwas Aether versetztem Weingeist. Letzterer besaß einen Alkoholgehalt von 96 Volumprozenten oder 92 Gewichtsprozenten; sein spezif. Gewicht war 0,801, der Siedepunkt ca. 80° C. Der dem Weingeist beigemengte Aether hatte ein spezif. Gewicht von 0,72; sein Siedepunkt war 34,5°. Der Destillationsrückstand von Lack II wurde gepulvert und eine Probe desselben zunächst mit konzentrierter Essigsäure behandelt. Hierbei löste sich nur ein kleiner Teil des Rückstandes auf, während der weitaus größere Teil desselben unlöslich war. Bei der Behandlung des Harzrückstandes mit stark verdünntem Salmiakgeist und mit Benzin blieb auch der größere Teil ungelöst; nur in Benzin war eine sehr geringe Menge löslich. Auf Zusatz von konzentrierter Essigsäure zu Lack II erhielt man eine weiße Fällung. Auf Grund vorliegender Ergebnisse konnte Manilakopal, Sandarak, Akaroidharz und Terpentin vorhanden sein; Schellack war nicht vorhanden, denn Schellack würde mit stark verdünnten Ammoniaks gelöst worden sein. Aus einem Harzgemisch kann man Schellack mit stark verdünntem Ammoniak extrahieren. Aus den Farbenreaktionen mit Halphens Reagens, die wie bei Lack I ausgeführt wurden, mußte auf die Anwesenheit von Manilakopal geschlossen werden. Da man eine Lilafärbung — auch in Spuren — nicht wahrnehmen konnte, so war Sandarak nicht vorhanden. In dem oben erwähnten, in konzentrierter Essigsäure löslichen kleinen Anteil des harzigen Destillationsrückstandes konnten sich Terpentin und Akaroidharz vorfinden. Bei der Behandlung des Harzgemisches mit Benzin löste sich nur ein sehr geringer Teil desselben auf; der gelöste Teil enthielt nur Terpentin, denn Manilakopal (Sandarak) und Akaroidharz lösen sich nicht in Benzin. Aus einer Probe extrahierte man Terpentin nochmals mit Benzin und wies dann dessen Anwesenheit mittels einiger Tropfen Ammoniak nach. Es wurde dabei abintinsaures Ammonium in Form einiger weißer Flocken ausgefällt. Rotes Akaroidharz konnte durch Zusatz von 15prozentiger wässeriger Eisenchloridlösung an der dabei auftretenden braunschwarzen Färbung erkannt werden. Im roten Akaroidharz findet sich mehr Gerbsäure vor wie im gelben, man erhält beim Vorhandensein desselben eine braunschwarze Färbung, während bei Anwesenheit von gelbem Akaroidharz meist nur eine braune Färbung erfolgt.

Die Wolffsche Methode kam bei der Prüfung von Lack II nicht zur Anwendung. Auf Grund vorliegender Ergebnisse enthielt Lack II Manilakopal, rotes Akaroidharz und Terpentin, zu deren Lösung Weingeist von einem Alkoholgehalt von 96 Vol.-Prozent (92 Gew.-Prozent) und etwas Aether (spezif. Gew. 0,72) verwendet wurden. Aus schon früher mitgeteilten Gründen können die bei der quantitativen Analyse ermittelten Gewichtsverhältnisse der einzelnen Bestandteile hier nicht veröffentlicht werden. Die quantitative Prüfung führte man im ganzen wie bei Lack I aus. Es wurde unter Verwendung eines Extraktionsapparates der Terpentin aus einer genau abgewogenen Menge des gepulverten harzigen Destillationsrückstandes mittels Benzin vollständig ausgezogen und dann nach dem Abdestillieren des Benzins dessen Gewicht bestimmt. Das rote Akaroidharz extrahierte man aus dem Harzrückstand mit konzentrierter Essigsäure; der hierbei noch verbleibende Rückstand war Manilakopal. Ein zur Kontrolle synthetisch aus Manilakopal (weiche Sorte), rotem Akaroidharz, Terpentin (sogen. venetianischer Terpentin, wie er zur Spritlackfabrikation dient) und 96prozentigem Weingeist mit ein wenig Aether hergestellter Lack verhielt sich im ganzen dem geprüften ähnlich.

Lack III wurde analog den vorerwähnten Lacken geprüft. Bei der Destillation aus dem Wasserbade blieb eine gelblich gefärbte harzigölige Masse zurück. Das Destillat war 96prozentiger Weingeist, der schwach gefärbt erschien. Da wegen der harzigöligen Beschaffenheit des Destillationtrückstandes die Möglichkeit vorlag, daß zur Herstellung des Lackes außer Harz auch Oel, Harzöl, Leinölsäure, Rizinusöl) verwendet wurde, behandelte man den einen Teil des Rückstandes in einem Extraktionsapparat sofort mit Benzin. Die Benzinlösung wurde mit etwas Ammoniak versetzt, um Terpentinharz nachzuweisen. Es wurden weiße Flocken (abintinsaures Ammonium) ausgefällt und hierdurch die Anwesenheit von Terpentinharz erkannt. Man filtrierte das abintinsaure Ammonium ab und entfernte aus ihm das Benzin durch Verdampfen. Das Filtrat (die Benzinlösung der



eventl. vorhandenen öligen Bestandteile) wurde behufs Entfernung des Benzins einer Destillation unterzogen. Die zurückbleibende ölige Substanz erwies sich als Harzöl. Bezüglich des Harzöles, das man in neuerer Zeit nicht selten an Stelle von Rizinusöl bei der Fabrikation spirituöser Lacke benützt, dürfte hier zu erwähnen sein, daß nur ein spritlösliches Harzöl Verwendung finden kann. Bekanntlich ist von fetten Oelen nur Rizinusöl in Weingeist löslich. Außer Harz- und Rizinusöl werden den Spritlacken als Fettstoffe, um sie geschmeidig zu machen, auch Leinölsäure und Holzölsäure zugesetzt. Den Destillationsrückstand behandelte man alsdann in ähnlicher Weise wie bei den vorher geprüften Lacken angegeben wurde, mit konzentrierter Essigsäure und stark verdünntem Ammoniak. Er erwies sich als unlöslich. Terpentinharz war schon entfernt, Schellack und Akaroidharz würden bei der Behandlung mit konzentrierter Essigsäure bzw. stark verdünntem Ammoniak in Lösung gegangen sein. Es konnte demnach nur mehr Manilakopal und Sandarak vorhanden sein. Durch die Einwirkung von Halphens Reagens auf den gepulverten Harzrückstand in der früher geschilderten Weise, wobei sich das Harz zunächst bräunlichgrün, nach und nach violett und schließlich purpurbraun und braun färbte, wurde festgestellt, daß der Rückstand nur aus Manilakopal bestand.

(Schluß folgt.)

Referate.

Dr. W. Schrauth, Ueber hydrierte Verbindungen und ihre Verwendung in der Laboratoriumspraxis. (Vortrag Stuttgart.) Der Vortragende schildert die Verwendungsmöglichkeiten speziell der heute in großem Maßstabe industriell hergestellten hydrierten Naphthaline, der hydrierten Phenole, sowie des durch Hydrierung des Azetons erhältlichen Isopropylalkohols als Lösungsmittel in der Laboratoriumspraxis. Er weist speziell darauf hin, daß diese Verbindungen infolge ihrer großen Reinheit beim Umkristallisieren unreiner Kristalle ein Kristallgut ergeben, das auch von den letzten Spuren fremder Beimengungen befreit ist. Naphthalin und Anthracen beispielsweise werden beim Umkristallisieren aus Tetrahydronaphthalin (Tetralin) oder Dekahydronaphthalin (Dekalin) ohne weiteres hydrierfähig, was mit Hilfe anderer Lösungsmittel nicht zu erreichen ist. Weiter sind die genannten Verbindungen auch geeignet zur Wasserbestimmung in Oelen, für Extraktionszwecke, und sofern sie als gesättigt betrachtet werden dürfen (Zyklohexan und seine Homologen, Dekalin), als indifferente Lösungsmittel bei der Sulfurierung organischer Substanzen. Auch eignen sie sich als Schutzsubstanz für die Aufbewahrung von Natrium und unter Umständen auch für die Asphaltbestimmung in Mineralölen u. dgl.

Die hydrierten Xylole und speziell das Dekalin sind dann weiter als Normalleuchtstoffe zum Eichen von Photometern geeignet, da sie infolge ihrer dem Amylazetat gegenüber erhöhten Leuchtkraft ein sicheres Arbeiten gestatten.

Das Zyklohexanol nnd seine Homologen sind auf Grund ihres Alkoholcharakters bei der bekannten Natriumreduktionsmethode an Stelle von Amylalkohol verwendbar und eignen sich zur Reindarstellung organischer Säuren und zu deren Trennung von Kohlenwasserstoffen, da die Bildung der Zyklohexanolester ohne Schwierigkeiten durchführbar ist. Da sie weiter mit hydrotropischen Substanzen und insonderheit mit wässerigen Seifenlösungen klare Verdünnungen ergeben, sind sie auch bei der Fettanalyse mit Vorteil verwendbar. An Stelle von Methyl- und Aethylalkohol läßt sich weiter der Isopropylalkohol vielfach zum Umlösen, Extrahieren u. dgl. verwenden.

Das Zyklohexanon besitzt auf Grund seiner Unlöslichkeit in Wasser dem Azeton gegenüber gewisse Vorzüge, von denen man ebenfalls bei fettanalytischen Arbeiten mit Vorteil Gebrauch machen kann, und schließlich besitzen auch die Zyklohexene und die durch Hydrierung des Pyridins erhältlichen Lösungsmittel Eigenschaften, an denen die Laboratoriumspraxis ebenfalls nicht mehr achtlos vorübergehen darf.

Dr. Ing. Walther Herzog, Studien über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen. Beschreibung eines neuen Verfahrens zur Darstellung synthetischer Harze. (Oesterreichische Chemiker-Zeitung 1921, Nr. 11, S. 76—79.) Die unleugbare, funktionelle Beziehung zwischen ungesättigter Bindung und Harzcharakter findet ihre Bestätigung zunächst schon beim Studium der natürlichen Harze. Was die synthetischen Harze anlangt, sei auf die Verharzungsfähigkeit des Kumarons mit Schwefelsäure, Vinylester durch Belichtung bezw. Behandlung mit Katalysatoren, der Methylenketone bei längerem Stehen bei 30°, des Styrols bei längerem Aufbewahren oder raschem Erhitzen auf 200° im Einschmelzrohr bezw. beim Uebergießen mit konzentrierter Schwefelsäure, des Akroleins usw. verwiesen. Schließlich sei noch die ungesättigte Natur der Aldehyde hervorgehoben, denen wir ja auch die mannigfaltigsten Harze verdanken (z. B. bei der Einwirkung von Alkalien auf Azetaldehyd und bei längerer Belichtung von Benzaldehyd im Rohre). In dem Bestreben, diese bisher ungeklärten Beziehungen zwischen Harzcharakter und Konstitution aufzuhalten, wurde nach ungesättigten Verbindungen geforscht, welchen nach den bisherigen Erfahrungen typischer Harzcharakter zukommt. Als eine solche Verbindung ist das Karbodiphenylimid $C_6H_5 \cdot N = C = N \cdot C_6H_5$ bekannt, das bei Destillation seines Rohproduktes sich als ein allmählich glasartig erstarrendes Destillat ergibt (Sdp. bei 31 mm ca. 218°). Der vollkommen erstarrte Körper bildet kolophoniumähnliche Stücke, deren benzolische Lösung beim Verdunsten einen glänzenden, dauerhaften Lacküberzug liefert. Außer diesem einfachsten, aromatischen Karbimid sind bisher lediglich einige gemischte Karbodiarylimide, wie beispielsweise die Karbophenyltolylimide und eventuell in unreiner Form das a = Karbodinaphylimid als harzartige Körper beschrieben worden.

Diese wenigen Beispiele schienen nun darauf hinzuweisen, daß es sich hiebei nur um Einzelmitglieder einer ganzen Klasse harzartiger Substanzen handeln müsse, von der allgemeinen Konstitution: $R \cdot N = C = N \cdot R$, die also durchwegs den Komplex: $-N = C = N-$ als „resinophore Gruppe" enthalten.

Um diese Vermutung zur klar erkannten Gesetzmäßigkeit auszubauen, war es vorerst nötig, die Zahl dieser harzartigen Karbodiarylimide beträchtlich zu erweitern, was hinwiederum ein neues Darstellungsverfahren dieser Verbindungen zur Voraussetzung hatte, da die bisher übliche Methode der Entschweflung der s-Diarylthioharnstoffe in wasserfreien Lösungsmitteln (Benzol, Xylol usw.) mit gewissen Schwermetalloxyden oder Karbonaten (PbO, HgO, $PbCO_3$) nicht immer zum Ziele führte und überdies mühsam und kostspielig war. Den ersten Fortschritt in dieser Richtung bedeutete das von W. Herzog gefundene Entschweflungsverfahren mit Arsentrioxyd, das eine bedeutende Ersparnis an Entschweflungsmitteln mit sich brachte.

Auf der Suche nun nach einem noch einfacheren Verfahren, bei dem sich namentlich die in der Praxis sehr lästige Filtration nach vollzogener Entschweflung erübrigt, wurde die Beobachtung gemacht, daß bloßes Erhitzen der Thioharnstoffe für sich allein über ihren Schmelzpunkt schon entschwefelnd wirke unter Bildung der entsprechenden polymeren Karbodiarylimide, neben geringen Mengen der die Sulfoharnstoffe aufbauenden Basen.

Nach Entfernung der Base bleiben die polymeren Karbodiimide als braune, bisweilen noch dunklere Harze in guter Ausbeute zurück. Sie sind meist in den wasserfreien, organischen Solventien (Benzol und Homologe, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen usw.), ferner in Terpentinöl und fetten Oelen leicht löslich und hinterlassen nach Verdunsten des Lösungsmittels einen dauerhaften, glänzenden Lacküberzug. Dieses Entschweflungsverfahren wird nun an einer Reihe der mannigfaltigsten Thioharnstoffe beschrieben. — Es wurde also ein neues Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung synthetischer Harze beschrieben, darauf beruhend, daß man s-disubstituierte Thioharnstoffe bezw. Harnstoffe für sich allein oder in Lösung über deren Schmelzpunkt erhitzt, wobei unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff bezw. Wasser, stets hochpolymere, harzartige Körper entstehen von der Zusammensetzung:

$$(R \cdot N = C = N \cdot R')\,x;$$

daraus ergibt sich die Berechtigung, den Komplex:

$$— N = C = N —$$

als typisch „resinophore Gruppe" anzusprechen.

Es ist damit, wohl zum ersten Male, allerdings noch in sehr bescheidenem Ausmaß, gelungen, einen Einblick in die komplizierten Beziehungen zwischen Harzbildungsvermögen und Konstitution chemischer Verbindungen zu gewinnen. Für die hochpolymerisierten Produkte wurde versucht, ein Formelbild nach bereits bekannten Analogien zu konstruieren. Die Arbeiten werden weitergeführt. —s.

Paraffiniervorrichtung. (Textil World Journal 1921, Nr. 17, S. 45). Garne für Wirkerei müssen durch Paraffin oder andere Mittel weich gemacht werden. Die Paraffiniervorrichtungen werden an jeder Spindel der Spulmaschine angebracht. Man verwendet zwei Paraffinblocks für den Faden, welche 4 bis 5 Tage reichen. Für helle Garne wird weißes, für dunkle Garne schwarzes Paraffin verwendet. Das Paraffin in dem Garn schmiert die Teile der Wirkmaschine, durch die es läuft und schützt sie vor starker Abnutzung. Schr.

Der Film als Lehrmittel in der Baumwollspinnerei (Textil World Journal 1921, Nr. 16). Eine Firma in Bedford, Mass., verwendet den Film, um die richtige Arbeitsweise in der Vorbereitung und Spinnerei der Baumwolle und neue Arbeitsverfahren zu zeigen. Die Bilder sind unter der Aufsicht von Sachverständigen aufgenommen und werden den Arbeitern in kleinen Gruppen vorgeführt. Die Bilder zeigen die richtige und falsche Bildung eines Wattewickels und die richtige und falsche Abnahme einer Krempellunte. Wo die Geschwindigkeit der Maschinen zum Zwecke der Aufnahme nicht genügend verringert werden kann, werden besondere Maschinen verwendet, die langsam mit Hand gedreht werden. Schr.



Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

Brit. Patent Nr. 14042/1914. Yames Yate Johnson in London. Herstellung von Azetylzelluloselösungen. Man löst azetonlösliche Azetylzellulose in einem völlig hydrogenisierten monozyklischen Keton in Gegenwart oder Abwesenheit eines anderen Lösungs- oder Verdünnungsmittels. K.

Amerik. Patent Nr. 1354154. Leo H. Baekeland in New York. Verfahren zur Herstellung einer in ein unschmelzbares Phenolkondensationsprodukt überführbaren Substanz. Man läßt ein Phenolharz auf ein Methylenaminphenol einwirken. K.

Amerik. Patent Nr. 1357447. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Azetylzelluloselagen. Azetylzellulose wird mit einem in der Kälte lösenden Mittel und einem Azetylzellulose nur in der Wärme lösenden Lösungsmittel behandelt. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 336826 vom 29. Mai 1918 (Zus. zum Patent Nr. 301783). Dr. Plönnis & Co. in Berlin-Friedenau. Mischt man die nach Patent Nr. 301783 erhältliche wasserfeste Anstrichfarbe mit Teeröl, wie solches zu Heizzwecken verwendet wird, so tritt, entsprechend der zugesetzten Menge, eine wesentliche Veränderung der Anstrichfarbe ein. Sie haftet fester auf der Unterlage, ist weniger spröde und bietet einen noch größeren Rostschutz als die reine Farbe. Ein Zusatz von 5—10 Prozent Teeröl zu der fertigen Farbe genügt in den meisten Fällen. Man kann auch Teeröl mit Alkalilauge und Wasserglas mischen und Kreide, Tonerde, Talkum und Farben nach Bedarf zusetzen. K.

D. R. P. Nr. 337063 vom 19. November 1919. Josef Uhr in Hochemmerich a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Anstrichfarben. Man löst kaustische Soda im Mengenverhältnis 1 : 7 in heißem Wasser auf und rührt in einem besonderen, getrennten Prozeß Roggenmehl auf kaltem Wege zu einer kleisterartigen Suppe an, worauf letzterer die gebildete Natronlauge in feinem Strahle langsam und unter ständigen Umrühren des Mehlbreis zugegeben wird, bis eine Masse von breiartiger Beschaffenheit entstanden ist, welche vorher den mit Wasser angerührten Farben je nach dem Verwendungszweck derselben in mehr oder weniger mit Wasser verdünntem Zustande beigefügt wird. K.

D. R. P. Nr. 337064 vom 14. Februar 1920. Adolf Müller in Wetzlar a. d. L. Anstrichmasse aus Zement, namentlich für Tragflächen aus Eisen. Die Grundmasse besteht aus gebeuteltem Zement, dem Zusätze mit hydraulischen Eigenschaften, wie Kalk, Traß, Hochofenschlacke, Alkalien, alkalische Erden, ebenfalls in gebeutelter Form gemacht werden. Besonders vorteilhaft ist ein Zusatz von kalzinierter Kieselgur. K.

D. R. P. Nr. 337065 vom 15. Januar 1920. Keller & Co., Chemische Fabrik in Mannheim-Industriehafen. Verfahren zum Entfernen von Wasser-, Rauch- und Rostflecken an Wänden und Decken. Durch derartige Flecken beschädigte Wände und Decken bestreicht man bisher mit sogenanntem Isolierlack (Schellack). Gemäß der Erfindung nimmt man wässerige Lösungen von Schwefelsäure, schwefliger Säure oder Sulfiten, die alle diese Flecken ohne weiteres entfernen. K.

D. R. P. Nr. 337068 vom 21. Januar 1920 (Unionspriorität 7. Februar 1919). Dr. Karl Axel Robert Samsive in Stockholm. Reinigungspaste. Zum Reinigen von Metall, Horn, Bein, Email usw. verwendet man ein Gemisch aus Natriumbikarbonat und Glyzerin, mit oder ohne Zusatz von Farb-, Riech- und Geschmackstoffen. Das Gemisch ist leicht in Wasser löslich und kann daher nach Verwendung von der gebrauchten Fläche abgewaschen werden. K.

D. R. P. Nr. 337260 vom 1. März 1917. Eugen Bucher in Stuttgart. Verfahren zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit von Gegenständen aus Holz u. dgl. Nach vorliegender Erfindung wird Gegenständen aus Holz, Holzmassen, Gips usw. dadurch eine größere und nahezu vollkommene Wasserdichtigkeit gegeben, daß sie zuerst mit einem Ueberzug, z. B. einer ölhaltigen Nitrozelluloselösung, versehen und nach deren vollkommener Trocknung und Erhärtung einer weiteren Behandlung mit Oel oder öl- oder fetthaltigen Substanzen unterworfen werden. Durch diese nachträgliche Durchtränkung bezw. Durchfettung der durch die schichtbildende Lösung gebildeten zähen Haut, welche sich durch die folgende Auftragung einer fetthaltigen Flüssigkeit gleichmäßig mit Fett vollsaugt, wird die Wasserdichtigkeit in einem Maße erhöht, wie sie bisher auf keine andere Weise erreichbar war. Der angestrebte Effekt erhöhter Wasserdichtigkeit wird nicht erreicht, wenn man zuerst Oele und dann Nitrozelluloselacke anwendet. Zur Ausführung des Verfahrens dienen an erster Stelle ölhaltige Lösungen von Nitrozellulose u. dgl., an zweiter Stelle Oele oder Fette in gelöstem oder geschmolzenem Zustande. Die Fettstoffe dürfen erst dann Anwendung finden, nachdem eine Erhärtung der Nitrozelluloseüberzüge stattgefunden hat. K.

D. R. P. Nr. 337261 vom 12. August 1920 (Unionspriorität 17. Juli 1919). Thurnherr & Co. in Davos-Platz, Kt. Graubünden, Schweiz. Vorrichtung zum Imprägnieren von Holzstämmen. Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Anschlußstück, das an zu imprägnierende Holzstämme und an eine die Imprägnierflüssigkeit zuführende Leitung angeschlossen ist. Es sind bereits solche Anschlußstücke oder Verschlußklappen bekannt, bei denen eine Verschlußscheibe mit Schrauben am Stammende befestigt wird, wobei zwischen Verschlußscheibe und dem Stammende Dichtungen und in der Verschlußscheibe Kanäle zum Zuführen von Imprägnierungsflüssigkeit vorgesehen sind. Demgegenüber unterscheidet sich der Gegenstand vorliegender Erfindung dadurch, daß die Verschlußscheibe mittels einer in der Mitte des Stammes eingetriebenen Schraube an dem Stamm befestigt wird, die gleichzeitig einen Teil der Zuleitung für die Imprägnierungsflüssigkeit bildet. K.

D. R. P. Nr. 337411 vom 24. Dezember 1916. Dr. Wilhelm Hampe in Berlin-Wilmersdorf. Verfahren zum Feuersichermachen und Konservieren von Holzblöcken. Das Verfahren besteht darin, daß man möglichst dünne, 3—10 mm starke Bretter mit flachen Rillen versieht, die zweckmäßig senkrecht, gegebenenfalls aber auch unter einem beliebigen Winkel zur Spaltungsrichtung, parallel und ziemlich nahe nebeneinander verlaufen. Diese Rillen werden alsdann mit einem geeigneten Schutzmittel oder einem Gemisch solcher Mittel, von denen mindestens eines eine Flüssigkeit von ausreichender Klebkraft sein muß, ausgefüllt, worauf man die schmalen Bretter mit den Seiten, auf die das Schutzmittel aufgetragen ist, aufeinanderlegt, die erhaltenen Blöcke zusammenpreßt, und sie nach dem gewöhnlichen Arbeitsverfahren trocknen läßt. Hierbei ist es nicht erforderlich, daß man jede der beiden sich berührenden Seiten mit Rillen versieht; unter Umständen genügt es vielmehr, daß dies nur bei einem der beiden zu verleimenden Bretter geschieht, wofern nur die wesentlichen Zwecke des Verfahrens erfüllt werden, nämlich möglichst reichliche Mengen des Schutzmittels zwischen die einzelnen Holzlagen einzuführen, und eine dauerhafte Verbindung der letzteren herzustellen. Im übrigen wird die Verleimung in üblicher Weise ausgeführt. Die Herstellung der Rillen geschieht mittels gewöhnlicher Fräsmaschinen; die Tiefe der Rillen beträgt zweckmäßig nicht mehr als ein Drittel der Brettdicke. Zur Herstellung von Balken, Leisten usw. legt man so viele dünne Bretter übereinander, bis die gewünschte Balkendicke erreicht ist, und zersägt den so erhaltenen Block darauf in Werkstücke von den gewünschten Abmessungen. Für die Herstellung von Brettern für gewöhnliche Gebrauchszwecke genügt es in den meisten Fällen, zwei oder drei der mit Rillen versehenen Bretter in der beschriebenen Weise zu verleimen. Auf diesem Wege kann man auch Gebilde von anderer, z. B. geschweifter Form herstellen, die sich sowohl als Bauhölzer, als auch für Zwecke der Möbeltischlerei eignen. K.

D. R. P. Nr. 337536 vom 15. Mai 1918. Hermann Feldmann in Mülheim, Ruhr-Broich. Verfahren zur Herstellung einer Spachtelmasse. Nach der Erfindung wird unter Ersparung von Leinöl eine Spachtelmasse erzeugt, die ohne weiteres auf jeder Fläche in voller Schichtstärke auf einmal aufgetragen werden kann, und die alsdann durch einmaliges Schleifen eine glatte, dauernd rissefreie Oberfläche erzielen läßt. Zelluloid wird gelöst, beispielsweise in Amylazetat oder Essigsäureazetat sowie Benzol oder Spiritus, und diese Lösung wird mit Füllmasse (Bleiweiß, Fillingup) und mit Farbstoff versetzt, so daß eine mit dem Spachtel auftragbare Masse von der gewünschten Beschaffenheit besteht. Beispiel: In 1 kg Milchsäureazetat werden $^1/_2$ kg Zelluloidabfälle unter allmählichem Zusatz von 5 l Benzol gelöst. Zu dieser Lösung werden 5 kg Bleiweiß und 10 kg Spachtelgrund gefügt. Diese Masse haftet fest auf jeder Unterlage und trocknet sehr schnell. Sie kann daher auf einmal in voller Stärke aufgetragen und durch einmaliges trocknes Schleifen geglättet werden. Die Deckschicht bleibt rissefrei. Sie wird gegebenenfalls mit einem Lacküberzug versehen. Man kann der Masse gegebenenfalls Oel oder Fett zusetzen. K.

D. R. P. Nr. 337686 vom 9. Januar 1920. Dr. Paul Schüler in Berlin-Britz. Verfahren zur Darstellung von Metallputzpasten. Kieselgele werden mit wenig Ammoniak und sehr wenig Fett, Oel oder Wachs verarbeitet. Zu einer Lösung von 100 kg Natriumsilikat in 100 l Wasser fügt man z. B. unter Rühren so viel verdünnte Säure, daß die Fällung unvollständig bleibt, preßt die abgeschiedene Kieselsäuregallerte ab. 100 kg des so gewonnenen Kieselsäuregels verreibt man mit 10 kg 7prozentigem Ammoniak und 2 kg Oel, Fett oder Wachs. An Stelle der Fällung mit Säuren kann man auch die Fällung mit der konzentrierten Lösung eines Ammoniumsalzes vornehmen. Infolge der Bildung durch hydrolytische Spaltung erübrigt sich dann der Zusatz von freiem Ammoniak. K.

Oesterr. Patent Nr. 82228. George Llewellyn Davies und Walter Edwin Windsor-Richards in London. Verfahren zur Erzeugung eines für die Herstellung von Farben od. dgl. geeigneten Grundstoffes. Die nach dem Verfahren des österr. Patentes Nr. 65939 durch Spaltung von Teer od. dgl. gewonnenen „leichteren" Oele werden einer weiteren Trennung unterworfen. K.

Schweiz. Patent Nr. 86027. August Sidler in Frutigen (Schweiz). Verfahren zur Darstellung von Anstrichfarben. Anstrichfarben werden mit gereinigtem Schiefermehl vermischt. K.

Schweiz. Patent Nr. 86852. Jacques Bienenfeld in Paris. Weiße Farbpaste, die sich für Färbungen aller Nüancen als Unterlage eignet. Die Paste besteht aus Seife, Leim, einer Essenz, Wachs, Leinöl, Eiweiß, Spanisch-Weiß (Kreide) und Wasser. K.

Schweiz. Patent Nr. 87044. Aurèle Chantems in Baden (Schweiz). Abbeizlauge zum Entfernen von



Oel- und Lackfarbenanstrichen. Die Lauge besteht aus mit Wasser verdünntem Wasserglas und Salmiakgeist. K.

Brit. Patent Nr. 24125/1913. The British Patent Surbrite Company, Limited und Ernst George Meadway in London. Verfahren zur Herstellung eines metallischen Anstrichmittels. Das Mittel besteht aus einer Kautschuklösung, die mit einem transparenten Ueberzug versehene Metallteilchen enthält. K.

Brit. Patent Nr. 29161/1913. John Peter Elliot in Bellingham. Mittel zum Schützen blanker Metallflächen gegen Rosten und Oxydation. Man mischt Oelsäure, Stearinsäure, Oxalsäure und ein Lösungsmittel (ein Petroleumdestillat). K.

Brit. Patent Nr. 29524/1613. Giuseppe Paterno und Camillo Manuelli in Mailand. Verfahren zur Herstellung submariner Lacke. Man fügt den Lacken 40—50 Prozent eines Fluorids oder Fluorsilikats (des Aluminiums, Zinks, Bleis oder dgl. [außer Chromylfluorid]) zu. K.

Brit. Patent Nr. 547/1914. Arthur Stanley Quick in London. Druckfarbe. Zur Herstellung der Druckfarbe wird der Rückstand von Seifensiederlauge benutzt. K.

Brit. Patent Nr. 4429/1914. Max Wolff in London. Druckfarbe. Man mischt Mineralstoff von weißer, grauer oder gelber Farbe fein gemahlen mit Harzöl, Rohpetroleum, Ruß, Anilinfarbstoffen und eventuell Glyzerin, Glukose oder Leinöl. K.

Brit. Patent Nr. 9384/1914. Genthiner Kartonpapierfabrik, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Berlin. Verfahren zur Herstellung von gefärbten Folien, Bronzefolien und Metallfolien. Man bringt eine Farb- oder Bronzeschicht auf einen Träger aus faserigem Material (Papier) und entfernt die Unterlage nach dem Erhitzen. K.

Brit. Patent Nr. 14630/1914. Timothy Joseph Murtha in New York. Mischung zur Behandlung von Glasflächen. Man mischt Wasser, Seife, Ulmenrinde, Quillajarinde, Glyzerin, Kaliumkarbonat, Ammoniakwasser, Kochsalz und Alkohol. K.

Brit. Patent Nr. 20171/1914. William Henry Bowling in Pembroke Dock. Verfahren zur Herstellung von Körneranstrichen u. dgl. Man stellt drei Lösungen verschiedener Konzentration von Salizylsäure in Zelluloidlösung oder Kollodiumlösung mit einem Farbstoff in jeder Lösung her. K.

Brit. Patent Nr. 22533/1914. George Carter in Leeds. Antirostmischung. Man löst 100 Unzen Harz (Kolophonium) in 100 Unzen Petroleum und setzt 5 Unzen eines flüssigen Trockenmittels und 1/4—1/2 Quentchen eines festen spirituslöslichen Rost hinzu. K.

Brit. Patent Nr. 24033/1914. Eduard Charles Robert Marks in London. Verfahren zur Herstellung von Pyroxylinkörpern. Pyroxylin wird aus seiner Lösung in einem Gemisch von Aethylazetat und Benzol durch Verdampfen der letzteren ausgeschieden. K.

Brit. Patent Nr. 9741/1915. Samuel Cairns Mc Nally in Glasgow. Präparat zum Konservieren von Leder oder anderen Stoffen. Das Präparat besteht aus Fett, wie gelber Wagenschmiere (12 Gew.-T. oder mehr), Schweinefett (4 Gew.-T.), Bienenwachs (1 Gew.-T.) und einer Abkochung der schleimigen Wurzel der Symphytum officinale, die alle kalt miteinander gemischt werden. K.

Brit. Patent Nr. 9839/1915. Thomas Daniel Kelly in Hove, Sussex. Anstrichmasse. Man mischt: 1 Teil Kalkstein, Portlandzement oder Mergel, 1 Teil kieselsäurehaltiges Material, 2 Teile harzhaltiges Oel und 1 Teil Wasser. Dieser Anstrich dient zum Wasserfestmachen von Eisen, Holz, Geweben, Papier, Leder oder dgl. K.

Brit. Patent Nr. 10029/1915. Pierre Dauphin in Lyons. Präparat für Bauanstriche usw. Man mischt Zinkoxyd, rotes oder entwässertes Kalziumsulfat, gebranntes oder entwässertes Kalziumsulfat, Manganresinat und Ultramarinblau. K.

Brit. Patent Nr. 13794/1915. Thomas Mc Connell und William Dawson Grever in Hamera (Neuseeland). Anstrichmittel. Man mischt Bleioxyd, Oel und Blut.

Brit. Patent Nr. 17202/1915. Thomas Sandlandt in Masterton (Neu-Seeland). Präparat zum Fertigmachen von Leder. Dieses Präparat besteht aus 30 Unzen hartem, trocknenden, elastischen Firnis, 30 Unzen Methylalkohol, 10 Unzen gekochtem Leinöl, 60 Unzen Benzin oder Benzol und 30 Unzen Petroleum. K.

Brit Patent Nr. 136927 (1919). Titanine Limited in London und Percy Ewart Bowles in Herts. Verfahren zur Herstellung von Lacken oder Ueberzügen. Bei der Herstellung von Zelluloseester-Lacken wird Borsäure in geringer Menge zugesetzt, wodurch ihre Viskosität unverändert gehalten wird. K.

Brit. Patent Nr. 139049 (1919). Arthur Morton in Birmingham. Poliermittel für Kutschkästen, Fußböden und Möbel. Es besteht aus Wachs, Terpentinöl, gepulverter Holzkohle und Eigelb. K.

Brit. Pat. Nr. 155318 (1919). Hubert Charles Siegried de Whalley in Lee, Kent und The Micanite and Insulators Company Limited, in Whathamstow, Essex. Verfahren zur Gewinnung eines Firnis oder anderer Ingredientien aus Micanitabfällen u. dgl. Die Abfälle werden in einer verdünnten wässerigen Lösung von Ammoniak oder eines anderen Alkalis oder von Salzen alkalischer Reaktion (Borax) auf Dampftemperatur bei einem Druck von 4—6 Atm. erhitzt. K.

Brit. Patent Nr. 155427 (1919). The British Thomson-Houston Company Limited in London. Japanlack. Er besteht aus japanlacklieferndem Material und einem nichtöligen Kolloid (Leim). K.

Brit. Patent Nr. 156827 (1919). John Alfred Lillie in Liverpool. Giftpräparat für einen antifäulniswidrigen Anstrich. Das Präparat wird aus dem Saft der Alchornea cordifolia, muell.-arg. gewonnen. K.

Brit. Patent Nr. 156971 (1919). Juschichi Nishizawa in Tokio. Neuer Sulfidanstrich, der beständig gegen Licht und Hitze ist. Man mischt Metallsulfide oder ein Präparat, das solche enthält, mit einer neutralen organischen Verbindung, die 2 oder mehr Hydroxylradikale enthält (Ester oder Weinsäure, Glykol usw.). K.

Amerik. Patent Nr. 1356380. Arthur N. Mc Kay und William L. Willis in Houston, Texas. Flüssige Ueberzugsmischung. Man mischt Teer, Oel, Holderöl, Aetznatronlösung, Kaliumpermanganat und Wasser. K.

Amerik. Patent Nr. 1356869. George Frank Lord in Holly Oak, Delaware. Poliermittel und Mittel zum Entfernen von Fett und Teer. Das Mittel besteht aus einem leichten Kohlenwasserstoff und einem Schweröl. K.

Amerik. Patent Nr. 1358269. Charles E. Wickliffe in New-York. Antiseptisches Anstrichmittel. Es besteht aus Quecksilberzyanid, Farbstoff, Leinöl, Terpentin und Japan. K.

Technische Notizen.

Ein neuer Trockenstoff. In Nummer 12 dieser Zeitschrift wurde darauf hingewiesen, daß es außerordentlich nötig ist, beim Zusetzen der Farbe genügend Aufmerksamkeit auf die zur Verwendung kommenden Farbstoffe zu legen. Namentlich ist es schädlich, wenn den Farben metallische Zusätze wie Blei und Mangan zugefügt sind und ist es dringend nötig, nur solche Farben zu verwenden, welche die Zusätze nicht enthalten. Außer in Farben finden sich solche Zusätze auch vielfach in dem zur Verwendung kommenden Leinölfirnis, weshalb ich darauf hinweise, daß es neuerdings einen Trockner gibt, der frei von diesen Stoffen ist. Es handelt sich um den unter dem Namen „Weißtrockner" in den Handel gebrachten Trockner der Firma Carl Jäger G. m. b. H., Düsseldorf I.

Dieser Weißtrockner ist bei niedriger Temperatur spröde, in der Wärme weich und läßt sich gut verarbeiten. Die Haltbarkeit ist unbegrenzt und, was die Hauptsache ist, er entzündet sich nicht von selbst, was bekanntlich bei der Anwendung von Mangan häufig vorkommt. Die Anwendungsweise ist sehr einfach: 100 kg Leinöl setzt man 2 kg Weißtrockner zu und bringt ihn unter Rühren während einer Stunde auf ungefähr 140—150° C. Da die Löslichkeit in Leinöl vorzüglich, kann man sich auch hochkonzentrierte Lösungen anfertigen, die man später im Verhältnis dem Leinöl zusetzt. Will man besonders schnell trocknende Firnisse haben, erhöht man den Zusatz des Weißtrockners auf 3—4 Prozent, wodurch die Trocknung um 1/4 der Zeit beschleunigt wird.

Die Firnisse bleiben haltbar. Besonders bemerkenswert ist, daß der Trockner konservierende und antiseptische Eigenschaften besitzt, was für das fertige Linoleum nicht nur kein Fehler, sondern willkommen sein dürfte. Vesper.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

81, 1. L. 49387. Heinrich Gottfried Langen, München-Gladbach. Verfahren zur Herstellung biegsamer, wasserfester Platten aus Zellstoffmaterial und organischen Bindemitteln unter eventuellem Zusatz von Füllstoffen u. dgl. 1. XII. 19.

12o, 25. Sch. 57312. Dr. Georg Schroeter, Berlin. Verfahren zur Gewinnung von α-Ketotetrahydronaphthalin. 20. I. 20.

23b, 1. M. 57436. Gulf Refining Company, Pittsburg, Penns., V. St. A. Verfahren zur Reinigung von hochsiedenden Erdölen. 22. XII. 14.

Erteilungen:

81, 1. 339348. Gustav Ruth u. Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von Linoleum, Linkruste, Kunstleder. Zus. z. Pat. 328580. 3. II. 20.

81, 2. 340279. Gustav Ruth u Dr. Erich Asser, Wandsbek. Verfahren zur Herstellung von Wachstuch-, Lackledererersatz und Kunstleder. 13. VI. 19.

22g. 7. 339574. Aktien-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow. Verfahren znr Herstellung eines wetterbeständigen Anstrichmittels. 8. XI. 19.

22g. 10. 340230. Jacques Bienenfeld, Paris. Verfahren zur Herstellung eines weißen Anstrichmit-

tels von pastenförmiger Beschaffenheit. 28. IX. 19. Frankreich 3. VI. und 23. VI. 19.

23a, 3. 339575. Dr. V. Schwarzkopf, Bremen. Verfahren zur Reinigung von Oelen und Fetten mit Bleicherden. 26. X. 18.

23c, 1. 339416. Byk-Guldenwerke, Chemische Fabrik, Akt.-Ges., Berlin. Glyzerinfreier Fettersatz für technische Zwecke. 25. XII. 17. C. 27133.

Oesterreich.

Aufgebote:

12c. Akt.-Ges. Kummler & Matter in Aarau (Schweiz). Verfahren zum Eindampfen von Flüssigkeiten in einer Vorrichtung, in welcher der aus der Flüssigkeit entwickelte Dampf in verdichtetem Zustand zur Wiederbeheizung der Flüssigkeit verwendet wird: Ein Teil des verdichteten Dampfes wird als offener Dampfstrahl direkt in die Flüssigkeit eingeführt. Ang. 21. I. 19 (A 202 — 19), Prior. 10 XI. 17 (Deutsches Reich).

29b. Müller Max, Dr. Chemiker in Finkenwalde bei Stettin. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films oder Platten aus Viskose: Man läßt Viskoselösung aus entsprechend geformten Oeffnungen in Sulfitzellstoffablauge treten, welcher eine Mineralsäure oder ein saures Salz zugesetzt ist. Ang. 30. VI. 20 (A 3409 — 20), Prior. 6. IX. 18 (Deutsches Reich).

39b. Bakelite-Ges. m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Furfurol und Phenolen: Furfurol und Phenole werden in Gegenwart von Säuren erhitzt. Ang. 11. I. 19 (A 2823 — 19), Prior. P. A. 1: 9. VI. 17, P. A. 2, 3 u. 4: 17. VII. 19 (Deutsches Reich).

Erteilungen:

12e. 85294. Firma Société Chimique des Usines du Rhône Auct. Gillard, P. Monnet, E. Cartier in Paris. Verfahren zur Gewinnung von Azetaldehyd neben Essigsäureanhydrid. Beg. 15. XII. 20.

39a. 85591. Internationale Galalith-Ges. Hoff & Co. in Hamburg a. d. E. Verfahren zur Herstellung gleichmäßig marmorierter Kunsthornmassen. Beg. 15. I. 21.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales,** (München)

2. Septemberheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie b. i allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90. ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales. München O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26 | **11. Jahrg. Nr. 18**

INHALT:

Kälte- und Wärmeschutzstoffe.

Von Dr. S. Halen.

Die Isolierung von Rohrleitungen, Dampfkesseln, Verdampfern usw., um diese vor Abgabe von Wärme an die umgebende Luft und gegen die Abkühlung durch die tiefere Temperatur der Atmosphäre zu schützen, ist ein Problem, dessen Lösung verschiedentlich und auch mit Erfolg angestrebt wurde. Zu einer wirkungsvollen Isolierung ist es erforderlich, die Rohrleitungen usw. mit Stoffen zu verkleiden, die möglichst schlechte Wärmeleiter sind. Als schlechteste Wärmeleiter sind zu nennen die Textilstoffe: Seide, Wolle, Baumwolle, ferner Federn, Horn, Kork, Stroh, Torf und Zellulose.

Ferner sind verwendbar: Kieselgur, Asbest, Glimmer, Magnesiumkarbonat, Holzasche, Sägespäne, Kokspulver und Schlackenwolle.

Selbstverständlich sind auch aus den genannten Stoffen hergestellte oder diese enthaltende plastische Massen in bewegter Richtung mit mehr oder weniger Erfolg zu gebrauchen.

Mit Rücksicht auf die geringere Haltbarkeit der Textilstoffe haben diese bisher in der Wärme- und Kälteindustrietechnik eine große Rolle nicht zu spielen vermocht.

Dagegen ist der Kork, wie aus folgendem ersichtlich ist, in hervorragendem Maße zu der in Frage stehenden Isolierung herangezogen worden.

So erhält man durch Anrühren einer Mischung aus fein pulversiertem Kork, Asbest, Zement und Gips mit Wasser eine zum Überziehen von zu isolierenden Apparaten oder deren Teilen geeignete mörtelartige, bildsame Masse, die sich im Hinblick auf ihre Haltbarkeit und die Fähigkeit an den damit überzogenen Gegenständen gut zu haften, bewährt hat.

Ferner gelingt es aus zerkleinertem Kork und Teer oder Pech, durch Pressen derartiger Gemische zwischen Walzen Korksteine oder Korkplatten herzustellen, die eine gute Isolierwirkung gegen Kälte aufweisen. Derartige Korksteine, die leicht sind und keine Feuchtigkeit aufnehmen, eignen sich zum Bauen von Gebäuden. Bereits 1880 ließ sich die Firma Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen ein Verfahren zur Herstellung von Korksteinen schützen (D.R.P. Nr. 13107). Es besteht darin, Gemische aus Kork, Ton, Kalk, Wasserglaslösung und Harzen oder vegetabilischen Fasern zu formen und zu trocknen. Der Ton kann dabei ganz oder teilweise durch Zement, Puzzolanerde, Traß, Infusorienerde oder Flugasche, der Kalk durch hydraulischen Kalk oder Zement ersetzt werden. Später (1891) gelang es der genannten Firma, den Kork oder Pflanzenmark mit Teer, Mineralöl, fetten Ölen oder Harzseifen zu mischen und die Mischung zu formen (D.R.P. Nr. 68533).

1899 ließ sich die Sächsische Korkstein- und Isoliermittelfabrik, G. m. b. H. in Einsiedel b. Chemnitz ein Verfahren zur Herstellung isolierender und daher besonders für den Bau von Eiskellern und Kühlanlagen geeigneten Korksteinen patentieren (D.R.P. Nr. 118103 vom 11. Januar 1899). Darnach preßt man in eine Form, die einen äußeren Behälter und eine Ersatzform aufweist, Steinmasse ein und führt sodann gemahlenen Korkschrot in die Einsatzform ein. Nun entfernt man durch Herausziehen den Einsatz, gießt weitere Steinmasse in das Gefäß und erhält so einen Stein mit einem Kern von Korkschrot.

Etwa gleichzeitig mischte Albert & Haacke in Celle trockenes Korkklein mit mehlartig gepulvertem Pech, durchknetete das innige Gemisch sodann mit möglichst heißem Tonbrei und trocknete schließlich die aus dieser Masse getrockneten Stücke bei einer das Pech zum Erweichen bringenden Temperatur (D.R.P. Nr. 128231 vom 4. November 1899).

Da sich die gleichmäßige Umhüllung der Korkteilchen mit dem Pechpulver nicht einfach durchführen

ließ, so ging Haacke dazu über, das Pech mit dem Ton zusammen zu mahlen, das Gemenge dem Korkklein zuzusetzen, das Ganze zu durchzukneten und Steine daraus zu formen (D.R.P. Nr. 137270 vom 4. November 1899). Das Pech-Tongemenge wird nach Zusatz von Wasser unter Rühren aufgekocht und der Brei dem Korkklein in der Knetmaschine in siedend heißem Zustande zugesetzt. Ferner setzte der Genannte auch das durch gemeinsames Vermahlen des Peches und Teers gewonnene, innige und trockene Gemenge dem Korkklein in der Knetmaschine zu und führte während des Knetens oder auch vorher schon die nötige Menge Wasser zu. Das durch Vermahlen von Pech und Ton resultierende Gemisch kann beliebig lange, selbst in verhältnismäßig warmen Kammern aufbewahrt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Ferner fällt das besondere Kochen der Tonmaische weg und wird dadurch der Betrieb einfacher sowie reinlicher (D.R.P. Nr. 137526 vom 4. November 1899).

Weiterhin setzte Haacke das Pech in dünnflüssigem, auf etwa 200° C erhitztem Zustande der aus Korkklein und Korkbrei hergestellten Mischung zu, wodurch beim Durchkneten der Mischung eine feine Verreibung des Peches und damit — ohne Verwendung von zu viel Pech — die Umhüllung der Korkteilchen mit gleichmäßig von Pech durchsetztem Tonbrei erzielt wird. Hierdurch soll ferner eine solche Dampfentwicklung und Wärmesteigerung in der Mischung erzielt werden, daß die Zellen der meist aus Preßballenkork stammenden und daher stark zusammengepreßten Korkkörner während des Knetvorganges zu einem solchen Grade aufquellen, daß ein Nachquellen bei der Trocknung der geformten Stücke wegfällt. Infolgedessen wird eine gleichmäßigere Formhaltung erzielt (D.R.P. Nr. 133034 vom 21. September 1900). Nach Beendigung der Durchknetung stampft man die Masse, am besten mittels selbsttätig arbeitender Formmaschinen, in Formkästen und bringt die geformten Stücke auf fahrbaren, eisernen Gestellen in die Trockenöfen, wo sie bei etwa 120—150° C getrocknet werden.

Die Société Anonyme des Anciens Etablissement Charles Janneau in Paris stellte Korkplatten mit Metalleinlagen her. Zu diesem Zweck versah sie die letzteren mit einem Anstrich von Steinkohlenteer-Destillationsrückständen, Harz und Schweröl, das sich sowohl mit dem geschmolzenen Bindemittel der Korkmasse beim Formen der Platten verbinden kann, als auch sich infolge der Wärme beim Formen der Masse nicht von der Einlage löst (D.R.P. Nr. 266176 vom 26. April 1911).

Zwecks Vereinfachung der Herstellung von Korkisoliersteinen aus Pech und Kork verwendet die Firma Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen Formen mit entfernbaren Verkleidungen, die zusammen mit den gebildeten Steinen aus den Formen gezogen werden können. Diese Verkleidungen werden dann von den Steinen entfernt — sie bestehen aus einzelnen Bändern, Seilstücken usw. — oder bleiben mit ihnen fest verbunden, so daß sie eine äußere Armierung dieser Steine darstellen. Die Verkleidung kann aus Holz, Eisen oder anderem geeignetem Material hergestellt werden. Zweckmäßig macht man eine der Deckwandungen der Formen für das Bindemittel durchlässig (Siebe, gelochte Bleche). Auf diese Weise erhält man die für den Barackenbau erforderlichen Wand- und Dachelemente usw., die aus fugenlosen, festen mit dem Rahmen verbundenen Platten bestehen. Eventuell kann man diese Platten durch eine Armierungszwischenlage versteifen (D.R.P. Nr. 277638 vom 1. Mai 1912, Unionspriorität vom 18. Mai 1911).

Wärme und Elektrizität schlecht leitende sowie wasserbeständige Korkmassen soll man ferner durch Mischen von gekörntem oder gemahlenem Kork mit einer aus 60 Teilen Gelatine, 8 Teilen Glyzerin, 18 Teilen Tannin und 14 Teilen Kaliumbichromat bestehenden Lösung nach Zusatz von Kalziumkarbonat und gepulvertem Kolophonium und Erhitzen unter Druck erhalten.[1]) Durch Zusammenschmelzen von Asphalt und Paraffinöl erhält man nach inniger Mischung mit zerkleinertem Kork eine kälteisolierende Masse. Auch kann man gemahlenen oder gekörnten Kork mit einer Lösung von Borax tränken, mit einer Lösung von Glyzerin, Zucker, Ammoniak, sublimiertem Schwefel und Leim vermengen und die so erhaltene Masse trocknen, pulvern und durch Pressen formen.

Die Steinholzwerke in Leipzig bringen unter der Bezeichnung „Korkestrich" ein Produkt auf den Markt, das infolge seiner geringen Wärmeleitfähigkeit, Elastizität und Feuersicherheit ein gutes Isoliermaterial (besonders als Linoleumunterlage) darstellt. Man erhält es durch Mischen von präpariertem Korkschrot mit verschiedenen Bindemitteln.

Eine ganze Reihe von Verfahren zur Herstellung von Wärmeschutzmassen beruht auf der isolierenden Wirkung der Kieselgur.[2])

So verknetet Grote zu 1—2 cm großen Stücken zerrissene Papierabfälle mit Kieselgur und einer aufgeweichten Klebstoffmasse zu einer ein geringes spezifisches Gewicht aufweisenden, bildsamen, an den damit zu überziehenden Flächen fest haftenden Masse.

Ebenfalls eine plastische Wärmeisoliermasse erhält man durch Vermengen von 100 Teilen Kieselgur, 10 Teilen Kuhhaare, 11 Teilen Lehm, 5 Teilen Roggenmehl und 3 Teilen Sirup. Diese Masse wird in dünnen Schichten auf die zu überziehenden Rohre usw. aufgebracht und zwar trägt man erst eine zweite Schicht auf, wenn die erste Schicht getrocknet ist usw. Zum Schluß überdeckt man die getrockneten Schichten mit Streifen aus Jute, die mit einer Mischung von 20 Teilen heißem Teer und 3—6 Teilen abgesiebtem Kalkpulver behandelt ist.

Auch vermischt man 5 Teile Kieselgur mit 12 Teilen fein zerriebener Wolle und 3 Teilen Asbest und formt aus diesem Gemisch etwa 12—20 mm dicke und 0,5—1 Quadratmeter große Platten für die Isolierung von Kesseln usw. Da sie leicht sind, kann man sie mittels Drähten an den zu umhüllenden Gegenständen anbringen.

Hier ist ferner des folgenden Verfahrens zu gedenken, das den Vorzug der Billigkeit aufweist.

Auf die gut gereinigte (zu isolierende) Fläche wird mittels eines Pinsels ein dünner Brei aus Kieselgur und Wasser aufgestrichen. Ist die zu isolierende Fläche eine Kesselwandung, so ist der Anstrich bei geheiztem Kessel vorzunehmen. Nach Erreichung einer $^1/_2$—$^3/_4$ cm dicken Schicht gibt man einen weiteren Aufstrich eines dicken Breis aus Kieselgur und Kuhhaaren in mehreren Lagen darauf, bis eine Dicke (der Schicht) von 3—4 cm erreicht ist. Dann wird sie durch Darumlegen einer leichten Kalkbinde vor Schlag und Stoßverletzungen geschützt und schließlich angestrichen.

Ebenfalls Kuhhaare und Kieselgur enthält eine von Hoschek in Prag empfohlene Wärmeschutzmasse. Diese besteht aus 57—71 Prozent in Wasser aufgerührten Lehm, der mit 43—29 Prozent Kieselgur, Teer- und Wergabfällen, Asbestpulver, Kork, Kuhhaaren usw. und Formsand, sowie eventuell Sägespänen und Holzkohlenpulver gemischt wird. Man verwendet diese Masse in mehreren

---

[1]) M. Bottler, Techn. Anstrich-, Imprägnier- und Isoliermittel. S. 170.

[2]) M. Bottler a. a. O. S. 163 u. ff.



Lagen, deren jede einen Zusatz von Kork (geringe Menge) erhält.

Die unter dem Namen „Steam Oconomy" bekannte Masse enthält: 40 Teile Lehm, 78 Teile Kieselgur, 14 Teile Kuhhaare und 450 Teile Wasser. Zugemischt sollen ferner werden: 7 Teile Leinkuchenmehl, 7 Teile Roggenschichtmehl, 5 Teile Rübenmelasse und 7 Teile Leinöl.

Melasse bildet ferner einen Bestandteil der in der Seifensieder-Zeitung, Beiblatt 1910, Nr. 35 angegebenen Isoliermasse. Letztere wird durch inniges Mischen von 40 Teilen Kieselgur, 40 Teilen Lehm, 10 Teilen Asbestfasern und 10 Teilen Eisenmennige und Vermengen des Gemisches mit einer aus 15 Teilen Melasse, 25 Teilen Wasserglaslösung (38—40 Bé) und 60 Teilen Wasser bestehenden Lösung erhalten. Der Brei wird auf die zu isolierenden Flächen aufgetragen, bis eine 6—10 mm dicke Schicht von großer Reinheit entstanden ist. Nach dem Trocknen der Schicht überzieht man sie mit einer zweiten Wärmeschutzmasse, die man durch Mischen von 70—75 Teilen Kieselgur, 5—10 Teilen Asbestfasern, 20 Teilen Lehm, 2,5—5 Teilen Kuhhaaren, 10 Teilen Wasserglaslösung und 3—5 Prozent Leimlösung erhält.

Für Rohre, in denen Dampf weiter geleitet wird, soll sich die Masse aus 86 kg Kieselgur, 1 kg Kuhhaare, 1 kg Roggenmehl, 1 kg Rübenmelasse, 1 kg Reismehl und 30 kg Wasser in etwa 15 mm starker Schicht eignen.

Zur Erzielung von Kieselsäure-Asbestmasse stellt man aus Asbestfasern und Wasser einen dicken Brei her, dem man Kalk, Kreide, Magnesia, Tonerde, Eisenoxyd, Harz oder Farbpulver zumischen kann. In Formen preßt man das Wasser aus dem Gemisch. Zwecks Undurchlässigmachung der Masse setzt man ihr in Pulverform verdickten Gasteer zu.

Ferner empfahl Martin eine Wärmeschutzmasse aus Asbestfasermasse, in die Stärke, Leim, Dextrin, Gummi oder Schellack eingestreut wurde. Soll sie völlig feuersicher sein, verwendet man als Bindemittel Kalk, Silikat oder Gips.

Hier ist auch der beiden Isoliermittel „Wattenpapier" und „Asbestpappe" zu gedenken.

Ersteres erhält man durch Einlagern von Watte aus Baumwolle, Wolle, Haaren oder dgl. und eines Klebstoffes zwischen zwei Lagen starken und zähen Papiers. Ein Teeranstrich schützt das Wattenpapier, das schraubenförmig um den zu isolierenden Gegenstand gewickelt wird, vor Feuchtigkeit.

Die „Asbestpappe" besteht aus mehreren zusammengepreßten Schichten aus kurzfaserigem Asbest.

Für technische Isolierzwecke eignet sich ferner die Masse, die nach der Erfindung von Richard Schröter in Berlin-Steglitz aus Torf in folgender Weise gewonnen wird:

Man läßt auf heißen, wasserfreien, langfaserigen und trockenen Torf in einer Drehtrommel kalte und feuchte Druckluft und ein pulveriges Bindemittel (Teerpech usw.) einwirken und preßt ihn alsdann (D.R.P. Nr. 284255).

Endlich kann man Gegenstände auch dadurch mit einem isolierenden Ueberzug versehen, daß man sie in geschmolzenes oder gelöstes weiches Stearinpech eintaucht und dann auf 150—400 Grad erhitzt (D.R.P. Nr. 217026)

Beiträge zur Lackanalyse.

Von Prof. Max Bottler, Würzburg.

(Schluß.)

Auf Grund vorliegender Ergebnisse enthielt demnach Lack III Manilakopal und Terpentin, zu deren Lösung 96prozentiger Weingeist, in dem man etwas dickflüssiges Harzöl aufgelöst hatte, verwendet wurde. Zur quantitativen Prüfung brachte man eine abgewogene Menge des Destillationsrückstandes in geeigneter Weise in einen Extraktionsapparat und zog in diesem den Terpentin (Harz) und das Harzöl mittels Benzin vollständig aus. Die Benzinlösung wurde mit Ammoniak versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Durch Verdampfen aus dem Wasserbade entfernte man Ammoniak und Benzin; alsdann wurde durch Abwiegen die Menge des vorhandenen Terpentinharzes (Abintinsäure) festgestellt. Das Filtrat unterzog man behufs Beseitigung des Benzins einer Destillation; das zurückbleibende, ziemlich dickflüssige Harzöl wurde abgewogen. Da, wie man schon früher erwähnte, Sandarak nicht anwesend war, so konnte das nach der Behandlung des Destillationsrückstandes mit konzentrierter Essigsäure verbleibende Harz nur Manilakopal sein, dessen Menge nach dem Trocknen durch Abwiegen ermittelt wurde. Wenn Sandarak anwesend gewesen wäre, so hätte man denselben von dem Manilakopal nicht trennen können. Durch Farbenreaktion unterscheidet sich allerdings Manilakopal von dem Sandarak. Die Farbenreaktion des Manilakopals bei der Behandlung mit Halphens Reagens wurde schon oben angegeben. Sandarak wird durch Einwirkung der Bromdämpfe zunächst lila gefärbt, dann geht das Lila in Violett und schließlich in Violettbraun über. Wenn wenig Sandarak vorhanden ist, so kann man ihn neben Manilakopal erkennen. In welcher Weise eine quantitative Bestimmung beider Harze zu ermöglichen wäre, ließ sich bis jetzt wegen ihrer einander sehr ähnlichen Eigenschaften nicht ermitteln.

Ein zur Kontrolle synthetisch aus Manilakopal (weichere Sorte), Terpentin, 96prozentigem Weingeist und Harzöl (im Verhältnis der gefundenen Gewichtsverhältnisse) hergestellter Lack zeigte im ganzen die gleichen Eigenschaften wie der geprüfte Lack.

Wenn auch die bei den vorerwähnten Lackuntersuchungen behufs Ermittlung der Harze zur Anwendung gelangten Farbenreaktionen nicht ganz zuverlässig sind, so können sie doch — zusammen mit anderen Prüfungsmethoden — dazu dienen, die einzelnen Harze zu erkennen. Wegen der wechselnden Zusammensetzung der Harze unterläuft auch bei der Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und Jodzahl sehr häufig ein Irrtum. Die von Rebs aufgestellte Tabelle über die Löslichkeit und Unlöslichkeit der zur Spritlackfabrikation benützten Harze, welche bei meinen Untersuchungen Verwendung fand, leistet bei der qualitativen Analyse gute Dienste. Der Lackanalytiker muß über das Verhalten der Harze und im allgemeinen auch über die Beschaffenheit der mit ihnen hergestellten Lacke und deren praktische Verwendung unterrichtet sein. In zweifelhaften Fällen sollen außer Farbenreaktionen und geeigneter Einwirkung von konzentrierter Essigsäure, sehr stark verdünntem Ammoniak und Benzin auf die Destillationsrückstände auch noch weitere Versuche mit den harzigen isolierten Rückständen vorgenommen werden. Letztere Versuche erstrecken sich auf die Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und Jodzahl, Ermittlung des Schmelzpunktes und der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Angaben über die Säurezahl usw. sind nicht selten sehr verschieden. So gibt Williams z. B. für Manilakopal als Säurezahl 136 und Tschirch 170,8—173,6 an. Wertvolle Aufschlüsse ergeben sich in vielen Fällen durch Behandlung der isolierten harzigen Rückstände

mit besonderen Lösungsmitteln wie Chloralhydratlösung, Epi- und Dichlorhydrin u. dgl. Nach meinen früheren Ermittlungen sind z. B. über Schwefelsäure getrocknete Kauri- und Manilakopale und nach Mauch auch Damarsorten und Kolophonium in 80prozentiger Chloralhydratlösung teilweise oder ganz löslich. Echte Kopalsorten wie Sansibar-, Angola-, Sierra Leone Kopal usw., die aber bei spirituösen Lacken nicht in Betracht kommen, sind in Chloralhydratlösung unlöslich. Von Epichlorhydrin und Dichlorhydrin werden Sansibar- und Angolakopal in der Kälte teilweise, in der Wärme leichter gelöst. Ziemlich schwierig und umständlich gestaltet sich die Nachweisung von Manilakopal neben Kaurikopal. Nach meinen früheren Versuchen (Chem. Ztg. 1906, 30, Nr. 21) sind Brasil-, Kauri- und Manilakopal in Dichlorhydrin ($C_3H_6Cl_2OH$) vollständig löslich. Auch in Methyläthylketon lösen sich Brasil- und Kaurikopal vollkommen auf, während Manilakopal nur größtenteils darin löslich ist. Zufolge neuerer Untersuchungen von anderer Seite wurden ganz ähnliche Resultate erhalten. Manila- und Kaurikopal lösen sich in der Kälte fast vollkommen in Dichlorhydrin; die Lösungen sind braungelb und werden beim Erhitzen braun. Bei der Behandlung mit Epichlorhydrin ergibt sich aber insofern ein Unterschied, als sich Manilakopal zwar in der Kälte teilweise und warm fast vollständig, hingegen Kaurikopal kalt auch nur zum Teil, jedoch in der Wärme vollkommen auflöst. Die Farbe der Kaurikopallösung ist heller gelb wie die der Manilakopallösung. Tschirch gibt als Säurezahl für Kaurikopal 106,4—112,0 und als Verseifungszahl 112,0 bis 117,6, hingegen für Manilakopal als Säurezahl 170,8 bis 173,6 und als Verseifungszahl 187,6—190,4 an. Wie schon früher bemerkt wurde, fand Williams für Manilakopal als Säurezahl 136 und als Verseifungszahl 188,5. Letztere Angabe stimmt mithin mit der von Tschirch überein. Auch der Schmelzpunkt kann zur Unterscheidung von Kauri- und Manilakopal herangezogen werden. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Kauriharz schmilzt bei 120—175° C, hingegen der jetzt im Handel vorkommende Manilakopal meist nicht unter 200° C. Früher fand sich leichter schmelzbarer Manilakopal im Handel vor. Die in den Spritlacken am meisten vorkommenden Harze und Weichharze sind: Terpentin (venetianischer und gemeiner), Kolophonium, Schellack, Akaroidharze, Manilakopal, Kaurikopal und Sandarak. Weniger häufig finden sich in den spirituösen Lacken die Farbharze (Drachenblut, Gummigutt), gebleichter Schellack, Mastix, Elemi, Benzoë und Galipot. Statt der Farbharze benutzt man jetzt meist geeignete Anilinfarben.

Auf eine Methode von Erich Stock (E. Stock, Die Fabrikation der Spirituslacke, 1920) betreffs Ermittlung von Kolophonium in Kopal dürfte hier aufmerksam zu machen sein. Nach E. Stock wird die Kopal-Harzmischung gepulvert und mit Petroläther angefeuchtet. Nach vollkommener Absorption des Petroläthers fügt man eine weitere kleine Menge desselben hinzu und so fort, bis die aufgequollene Harzmasse nichts mehr aufnimmt. Die derart mit Petroläther gesättigte Harzmischung wird nunmehr mit so viel Sand verrieben, daß eine nur noch wenig klebrige, fast trockene Masse entsteht, die in einen Extraktionsapparat gebracht und bis zur Erschöpfung mit Petroläther extrahiert wird. Liegt als Untersuchungsmaterial eine alkoholische Kopallösung vor, so kann, falls die Konzentration nicht weniger als 25 Prozent beträgt, die Lösung direkt durch mehrmaliges Ausschütteln mit Petroläther ausgezogen werden. Bei geringerer Konzentration empfiehlt es sich, bis zu einem Gehalt von etwa 30 Prozent der Harzmischung einzuengen und dann die Lösung mit Petroläther auszuschütteln. Der Petroläther wird nunmehr verdampft, die zurückgebliebene Masse getrocknet und in einem kleinen Teil Säure- und Verseifungszahl bestimmt. Stimmen diese beiden Konstanten untereinander und mit den bekannten des Kolophoniums annähernd überein, ist mithin keine Esterzahl (Differenz zwischen direkter Säuretitration und Verseifungszahl, bestimmt auf heißem Wege) festzustellen, so kann man den Petrolätherextrakt mit Wahrscheinlichkeit als Kolophonium ansprechen. Zur Sicherheit bestimme man die Jodzahl, den Schmelzpunkt und berücksichtige auch die Lösungsverhältnisse und andere Reaktionen. Wenn — was meistens der Fall sein wird — eine Esterzahl vorhanden oder durch weitergehende Prüfung die Anwesenheit erheblicherer, nicht kolophoniumartiger Bestandteile wahrscheinlich geworden ist, so wird der Rest des Petrolätherextrakts verseift (mit alkoholischer Lauge) und mit Wasser verdünnt. Nach Ausschütteln der unverseifbaren Anteile mit einem Gemisch von Benzol und Aether wird der Alkohol verjagt und die wässerige Seifenlösung angesäuert. Ohne zu trocknen werden alsdann die Säuren durch Petroläther extrahiert. Am besten führt man Ansäuern und Extraktion im Scheidetrichter aus. Der erhaltene Petrolätherauszug wird verdampft, die Reste des Wassers entfernt man durch Abdampfen mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols, der Rest wird gewogen. Eine weitere Untersuchung wird ergeben, daß man fast stets Kolophonium und nur geringe Mengen von Kopal vor sich hat, so daß der auf diese Weise erzielte Petrolätherextrakt als Kolophonium angesehen werden kann.

Beim Vorhandensein nur geringer Mengen von Kolophonium muß man mit den Angaben sehr vorsichtig sein und die Gegenwart von Kolophonium nur dann als sicher angeben, wenn die Farbenreaktionen auf Harz (Kolophonium) und die schon früher erwähnte Ammoniak-Harzreaktion ganz eindeutig ausfallen. Zur Erkennung von Kolophonium kann auch die Storch-Morawskische Reaktion dienen. Fahrion (Chemie der trock. Oele, Berlin 1911) verwendete letztere zum Nachweis von Kolophonium in Sandarak folgendermaßen: Eine Probe des gepulverten Sandaraks wird mit 2—3 ccm Essigsäureanhydrid in einem Reagierzylinder zum Kochen erhitzt. Nach völliger Abkühlung läßt man an der inneren Wand des Zylinders einen Tropfen konzentr. Schwefelsäure vorsichtig hinabfließen. Bei Anwesenheit von Kolophonium ensteht zunächst an der Berührungsstelle und bei gelindem Schütteln in der gesamten Flüssigkeit eine violette Färbung, die aber nur kurze Zeit anhält. Bei der Behandlung einer Kolophoniumlösung mittels der schon früher genannten Bromlösung (Halphensche Reaktion) färbt sich erstere — infolge der Einwirkung der Bromdämpfe — zuerst grün, dann rasch blau und violett. Die violette Färbung geht nach längerer Zeit in eine purpurne und schließlich in eine indigoblaue über. Bezüglich der Erkennung von Schellack dürfte schließlich noch zu erwähnen sein, daß dieses Harz (Andés, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation, S. 347) in einem harzigen Destillationsrückstand oder auch in einer durch Ausfällung mit einer größeren Wassermenge aus einem Lack erhaltenen Masse dadurch erkannt werden kann, daß man den getrockneten Rückstand bezw. die harzige Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Natron auskocht. Es löst sich alsdann der Schellack mit seiner charakteristischen roten Färbung auf. Andere vorhandene Harze (auch Oele) werden bei diesem Verfahren nicht verseift.

Eine quantitative Bestimmung der in einem spirituösen bezw. in einem mit flüchtigen Lösungsmitteln hergestellten Lack enthaltenen Bestandteile kann erst dann ausgeführt werden, wenn durch eine qualitative Analyse — nach den oben angegebenen Direktiven — die Natur der vorhandenen Harze und Lösungsmittel festgestellt wurde.

Referate.

Ernst Stern, Ueber Kumaronharze. (Seifensieder-Zeitung 1921, Nr. 22, S. 458.) Kumaronharz ist ein Polymerisationsprodukt des Kumarons, das im leichten Steinkohlenteer vorkommt. Das Kumaron ist ein bei — 18° noch nicht erstarrendes Oel, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und gegen Alkalien sehr widerstandsfähig ist. An der Bildung der Kumaronharze beteiligt sich ferner noch das Inden, das ebenfalls im Steinkohlenteer enthalten ist. Die Gruppe CH — CH, die beiden Verbindungen eigen ist, verursacht ihre große Reaktionsfähigkeit und die Eigenschaft, sich unter Bildung harzartiger Körper zu polymerisieren. In minderwertigen Kumaronharzen sind auch Harze enthalten, die noch von anderen ungesättigten Verbindungen von Olefincharakter herrühren, wie Styrol, Zyklopentadien, Dizyklopentadien. Sie sind im Gegensatz zu Kumaronharz n Azeton schwer löslich. Die Beschaffenheit der Kumaronharze ist von sehr vielen Faktoren abhängig, was den außerordentlich schwankenden Wert der im Handel befindlichen Harze erklärt. Kumaronharz ist kein einheitliches Harz, sondern ein Harzgemisch, dessen Schmelzpunkt im allgemeinen nicht über 65° hinausgeht. Sorgt man durch zweckmäßige Wahl des Katalysators und Niedrighaltung der Temperatur dafür, daß der Polymerisationsvorgang sich nur auf wenige Komponenten erstreckt, so gelingt es, verhältnismäßig hochschmelzende und daher wertvolle Harze zu erhalten. Während Marcusson (Chem.-Ztg. 1919, **43**, 93) für den zu niedrigen Schmelzpunkt eine unzureichende Polymerisation des Indens verantwortlich macht, wie sie besonders durch nicht ausreichend konzentrierte Schwefelsäure eintritt, sieht Verfasser als Grund den Umstand an, daß im Kumaronharz Mischungsreihen vorliegen. Wenn man daher spezifische Katalysatoren fände, die etwa nur Kumaron polymerisieren, so würde man zweifellos einheitliche, höher schmelzende Harze erhalten. Der Polymerisationsvorgang des Kumarons ist umkehrbar. Bei der Destillation, besonders unter vermindertem Druck, erhält man zwischen 150° und 240° Oele, die im wesentlichen aus Kumaron oder sehr weit depolymerisiertem Parakumaron neben Inden, Hydriden und kleineren Mengen Phenol bestehen. Verfasser nennt diese Oele Kumaronöl. Läßt man auf diese Kondensationsmittel und Katalysatoren einwirken, so erhält man je nach der Art des Katalysators feste Harze oder Oele, die in ihren Eigenschaften charakteristisch sind. Verfasser gibt in einer Tabelle einen Ueberblick über die Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren. Hier sei nur bemerkt, daß die Wirkung einzelner Chloride, wie Aluminiumchlorid und Zinnchlorid, durchaus spezifisch ist, und mit der Abspaltung von Salzsäure nichts zu tun hat. Das Kumaronöl verhält sich wie ein nicht trocknendes Oel. Wenn man Sauerstoffüberträger in kleinen Mengen einfügt, nimmt es die Eigenschaften eines trocknenden Oeles an, wie aus den in einer weiteren Tabelle angeführten Versuchen hervorgeht. Diese Versuche zeigen, daß die Polymerisation des Kumaronöles durch Oxydationskatalysatoren, wie harzsaures Blei, harzsaures Mangan, eingeleitet werden kann. Es handelt sich dabei um eine spezifische autoxydative Reaktion der gelösten Oxyde, wobei das gelöste Harz mit dem Oxydationsvorgang nichts zu tun hat. Es liegt hier der Fall einer auffälligen Beschleunigung eines Polymerisationsvorganges durch einen Oxydationskatalysator vor. Eine weitere Tabelle bringt Versuche über den Einfluß der Konzentration des Katalysators. Da im Verhalten des Kumaronöles und Leinöles eine gewisse Aehnlichkeit besteht, so war es naheliegend, Mischungen beider auf ihr Verhalten zu untersuchen. Wie aus den in drei Tabellen angeführten Versuchen hervorgeht, werden die Erscheinungen hier wesentlich verwickelter. Verfasser erscheint es wahrscheinlich, daß im Verhalten des Kumaronöles gegen Sauerstoff ähnliche Vorgänge anzunehmen sind, wie sie auch beim Leinöltrockenprozeß vorzuliegen scheinen. —s.

Ing. Robert Nowotny, Praktische Erfahrungen mit dem Holzimprägniermittel Basilit. (Oesterr. Chem. Zeitung 1921, Nr. 12, S. 84—85.) Die vielfachen Untersuchungen, die in den letzten zwei Jahrzehnten auf dem Gebiete der Holzimprägnierungstechnik in chemisch-mykologischer Hinsicht ausgeführt worden sind, haben für die Praxis das wichtige Ergebnis gebracht, daß man an der Hand der hierbei gewonnenen Erfahrungen einerseits neue Holzschutzmittel viel kritischer beurteilen konnte als früher, anderseits sich aber wieder leichter zu entschließen vermochte, solche Mittel zur Erprobung und Verwendung zuzulassen, weil eben die fachliche Ausbildung dieses Gebietes genügende Fortschritte gemacht hatte, um dem Imprägniertechniker das früher fehlende Rüstzeug zur Untersuchung und Beurteilung neuer Immunisierungsverfahren zu liefern.

Verschiedene Untersuchungen an neueren Imprägniermitteln haben gezeigt, daß zwei Gruppen von ihnen besondere Beachtung verdienen: einmal sind es die Fluoride und dann Nitro-Derivate verschiedener Phenole, deren stark antiseptische, daher auch pilzwidrige Wirkung allgemein bekannt ist.

Basilius Malenković war der erste, der eine Kombination von Körpern aus diesen beiden Gruppen als Imprägnierstoff vorschlug, indem er im Basilit (oder Ballit) 88,89 Gewichtsteile Fluornatrium mit 11,11 Teilen Dinitrophenolanilin mischte. Der so erhaltene Imprägnierstoff hat stark antiseptische Eigenschaften; versetzt man Nähr-Gelatine mit 0,33 Prozent Basilit, so bleibt sie pilzfrei, während man beispielsweise 3,5 Prozent Chlorzink oder 4 Prozent Kupfervitriol aufwenden muß, um das gleiche Ergebnis zu erzielen.

Praktische Versuche über die Verwendung von Basilit als Holzimprägniermittel reichen in das Jahr 1909 zurück.

Den Angaben von Malenković entsprechend wurde getrachtet, dem Holze 3 kg des neuen Mittels für ein Festmeter Holz einzuverleiben. Man arbeitete entweder mit einer 2,25prozentigen Lösung des Basilits in Wasser, von der man im Kessel im Durchschnitt 135 l/m³ dem Holze einpreßte oder mit 2,4prozentiger Lösung, in welchem Falle dann ein Durchschnittsaufwand von 125 l/m³ erforderlich war. Die Versuchsstangen bestanden aus gut lufttrocken gewordenen Fichten; sie wurden im allgemeinen nach der Imprägnierung bis zum nächsten Jahre am Stapel liegen gelassen, um wieder völlig austrocknen zu können. Nach den Aufzeichnungen über die Haltbarkeit dieser Stangen ergaben sich nach ihrem Einbau die aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlichen Abgänge.

Imprägniermittel	Einbaujahr der Stangen	Stückzahl der beobachteten Stangen	Abfall an Stangen im 1.	2.	3.	4.	5.	6.
			Jahre in Prozent					
Basilit	1913	3160	—	—	0.25	0.12	0.85	0.98
	1914	722	—	0.27	—	0.13	—	
	1915	254	—	—	—	—	—	
	1916	219	—	—	—	—	—	
Mittelwerte des Abfalles			—	0.07	0.06	0.08	0.43	0.98
Kupfervitriol	Mittlerer Abfall		0.11	0.75	3.26	6.23	6.05	6.44

Die bisherigen Beobachtungen an dem erwähnten Stangenmaterial bestätigen aber auch vollauf, was die mykologische Untersuchung des Basilits im Laboratorium ergeben hatte: Daß man es hier mit einem stark pilzwidrigen Stoffe zu tun habe, der bei richtiger Anwendung auch stärkeren Angriffen von Holzzerstörern standhalten könnte.

Zu dem im zweiten Maiheft (1921) der „Kunststoffe" erschienenen Referat: **„Ueber die Wiedergewinnung von Lösungsmitteldämpfen aus Luft mittels Kresol und Schwefelsäure für Aether und Alkohol"** (gekürzter Auszug einer Abhandlung des obigen Themas von Irvine Masson und T. Lawson McEwan, (J. of the soc. Chem. Ind. 1921, 31—37) schreibt uns Herr J. H. Brégeat aus Paris folgendes: „Infolge der gekürzten Fassung des Originals aus der erwähnten engl. Zeitschrift ist es leider übersehen worden, daß die industrielle Verwertung des Absorptionsvermögens der Kresole für Aether und Alkohol zuerst von mir im Jahre 1916 für die Wiedergewinnung von flüchtigen Lösemitteln vorgeschlagen wurde. Da meine Patente im Interesse der Landesverteidigung in die Kriegsrolle eingetragen waren, so habe ich meine Auslandspatente erst nach dem Kriege durchsetzen können.

Die Wiedergewinnung von Lösemitteln durch Absorption in Kresole steht auch in Deutschland unter Patentschutz und Ihre Notiz, welche dieses Hinweises entbehrt, ist geeignet, Leute, welche mein Patent nicht kennen, zu einer mißbräuchlichen Patentverletzung zu verleiten.

Ich bitte Sie daher, den oben erwähnten Artikel an geeigneter Stelle in Ihrer Zeitschrift im obigen Sinne zu ergänzen".

Bücher-Besprechungen.

Handbuch der Färberei der Spinnfasern von **Dr. Richard Loewenthal,** Färberei-Chemiker, vormals Leiter der Abteilung für Färberei und Appretur der Preußischen Höheren Webe-Schule zu Cottbus. Deutsche Ausgabe des englischen „Handbuches der Färberei" von Professor Dr. Edmund Knecht, Christopher Rawson und Dr. Richard Loewenthal. III. neu bearbeitete Auflage. I. Band. Mit 88 Abbildungen. (Verlag W. & S. Loewenthal, Berlin). Mk. 95.—, gebunden Mk. 102.—.

Von dem bekannten, in zahlreichen Exemplaren in deutscher und englischer Sprache verbreiteten Handbuch der Färberei von Knecht, Rawson und Loewenthal liegt, nachdem es jahrelang auf dem Büchermarkt fehlte, der I. Band in neuer dritter, in allen Teilen sorgfältig durchgearbeiteter Auflage vor.

Er behandelt nach einer kurzen Einleitung über die Färberei im allgemeinen und die Theorie des Färbens das Wasser als wichtigsten Hilfsstoff der Färberei, seine Eigenschaften und seine Untersuchung, die Reinigung des Wassers und der Färberei-Abwasser. Sehr ausführlich sind die einzelnen Fasern besprochen; von Kunstfasern findet außer der Kunstseide und Stapelfaser auch das heute bereits für die Färberei bedeutungslose Papiergarn Erwähnung. Ein umfangreicher Abschnitt ist der chemischen Vorbereitung, der Wäsche und Bleiche von losen Fasern, Garnen und Geweben für die Zwecke der Färberei gewidmet; veraltetes ist hier wie auch in den anderen Abschnitten gestrichen und neues an seine Stelle getreten; so ist z. B. die Thies-Bleiche eingehend behandelt. Die in der Färberei gebrauchten Chemikalien finden eine ihrer Wichtigkeit entsprechende, sehr ausführliche Darstellung. Ein weiterer langer Abschnitt behandelt die Untersuchung der in der Färberei gebrauchten Chemikalien (Färber-Drogen), sowie die Prüfung von Fasern, Garnen und Geweben. Die Farbstoffe selbst und ihre Untersuchung sind ganz in den zweiten Band verwiesen, welcher außerdem in der Hauptsache die praktische Ausführung des Färbens im großen und im kleinen nebst der Prüfung der Farben-Echtheit enthalten wird und sich, wie der Verlag mitteilt, z. Z. im Druck befindet.

Zahlreiche Fußnoten weisen auf die einschlägige Literatur hin und erleichtern das weitere Studium der in dem Hauptbuche behandelten Fragen.

Das Handbuch der Färberei ist in Fachkreisen ebenso bekannt wie geschätzt, so daß es weiterer empfehlender Worte nicht bedarf.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 333704 vom 13. Februar 1918. Dipl.-Ing. Rudolf Behr in Kolberg. Verfahren und Vorrichtung zum Zerkleinern von Materialien, wie Hartpech, Kolophonium, Schellack usw. Das neue Verfahren vermeidet das alte, Staub erzeugende Verfahren des Mahlens in Mühlen, weil der Staub auch bei der Weiterverarbeitung gesundheitsschädlich wirkt; die Zerkleinerung nach dem neuen Verfahren erfolgt so, daß das zu zerkleinernde Material in Behältern 1 (vergl. Abb.) mittels Wärme in flüssigen Zustand versetzt und über eine beheizte Vorrichtung, wie hohle oder massive Platten, Teller o. dgl. mit Rillen o. dgl., geleitet wird, wobei diese Vorrichtung den flüssigen Strahl des stark erhitzten Materials in kleinste Strahlen auflöst, die, weil sie feinste Haarform bilden, sofort erstarren, ohne mit Wasser in Berührung zu kommen. Das geschmolzene Material läuft in Fadenform von der beheizten Vorrichtung frei herab oder wird durch einen luft- oder wassergekühlten Raum geleitet und bildet trockene, feinste Haarfäden, die die Form von Staub ersetzen, aber keinen Staub erzeugen. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 335984 vom 17. April 1917. Christian Carl Böhler in Dresden. Verfahren zur Herstellung von Kunstharz. Es ist bekannt, daß Formaldehyd mit Anilin zu festem Anhydroformaldehydanilin erstarrt. Nach vorliegender Erfindung ist es gelungen, aus diesem Anhydroformaldehydanilin ein Kunstharz mit neuen Eigenschaften dadurch herzustellen, daß man das Anhydroformaldehydanilin etwa 10 bis 12 Stunden auf 130 bis 140° C erhitzt, wobei unter Angabe eines einen starken weißen Nebel bildenden Dampfes ein klares und springhartes Harz zurückbleibt. Dieses so gebildete Produkt hat die wertvolle neue Eigenschaft, die Löslichkeit schwer oder unvollkommen löslicher Natur- und Kunstharze und deren Glanzhärte und Polierfähigkeit zu erhöhen sowie die neue nur dem Schellack eigene Fähigkeit beim Verbrennen, die Lichtwirkung bengalischer Flammen nicht zu beeinträchtigen und ein gleichmäßiges ruhiges Abbrennen des Leuchtsatzes zu gewährleisten. Bei der Erhitzung des Anhydroformaldehydanilins hat sich die Zugabe von freiem Anilin als vorteilhaft erwiesen, da hierdurch der Destillationsprozeß erleichtert und die Löslichkeit des entstehenden Harzes in anderen Lösungsmitteln als Benzol, z. B. Spiritus, erhöht wird. Durch Zugabe gewisser kleiner Mengen von Säuren oder Alkalien während der Erhitzung läßt sich die Ausbeute des Harzes erhöhen. Beide Verfahren lassen sich auch kombinieren; man kann also während der Erhitzung neben Säure oder Alkali auch Anilin zugeben. K.

D. R. P. Nr. 336518 vom 24. Oktober 1919. Bohumil Jirotka und Heinrich Küchenmeister in Berlin. Verfahren zur Herstellung von nicht kratzenden Bürsten und Kämmen. Es wurde gefunden, daß eine brauchbare Bürste zur Faserentfernung dadurch gewonnen werden kann, daß aus Knochen- bezw. Grätenstücken hergestellte Bürsten bis zum Verlust ihrer Sprödigkeit mit Alkalien behandelt werden. Es genügte z. B. ein vierstündiges Aufbewahren in dreiprozentiger Natronlauge, um Bürsten mit kaum streichholzstarken Knochen- oder Grätenborsten so biegsam zu machen, daß die Bürsten auch bei intensiver Arbeit nicht entzweigingen. Wegen ihrer Glattheit und Elastizität verfilzen sie nicht, wegen ihrer geringen Starrheit und Schärfe verletzen sie aber auch das Holz nicht wie die Drahtbürsten. Statt der nachträglichen Alkalibehandlung kann man auch die Knochen bzw. Gräten vor dem Einsiehen in das Bürstenholz mit Alkali behandeln. Für die alkalische Behandlung sind Natron- und Kalilauge sowie alkalische Salze, Natriumsulfid, Soda, Pottasche usw. geeignet; die Einwirkungsdauer variiert nach Temperatur und Konzentration. Die so präparierten Bürsten können auch für andere Zwecke benutzt werden, bei denen es auf Verwendung starker und elastischer Bürsten ankommt, die nicht wie die Stahlbürsten das Material zerreißen und zerkratzen sollen. Ebenso kann man Kämme aus Knochen nach diesem Verfahren elastischer machen bzw. die Knochen selbst, aus denen die Kämme geschnitten werden. Die so vorbehandelten Knochen sind stanzbar. Auch Horn bzw. Hornkämme können durch etwas intensivere Behandlung mit Alkali gleiche Eigenschaften wie die aus Knochen erhalten. Auch hier wird dem Stoff durch Veränderung der im Horn enthaltenen Leimsubstanz die Sprödigkeit genommen. K.

D. R. P. Nr. 338489 vom 28. November 1919. Karl Niessen in Pasing bei München. Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion entfetteter Knochen oder sonstiger leimgebender Bestandteile. Das Verfahren besteht darin, daß das Auslaugen der Knochen systematisch in einer Batterie von Extraktoren, und zwar in jedem einzelnen Extraktor zunächst mittels Dampf unter Vakuum und darauf durch heißes Wasser erfolgt, welches von einem Extraktor zum andern gedrückt wird, bis ein bestimmter Sättigungsgrad erreicht ist, und hierbei einesteils den an den zerkleinerten Knochen haftenden, durch die Dampfbehandlung gebildeten Leim aufnimmt und andernteils selbst Leim aus den Knochenteilen auskocht. Zweckmäßig bemißt man in dem mit frischem Rohmaterial gefüllten Extraktor die Extraktionsdauer das erste Mal nur kurz und verlängert sie mit jeder späteren Extraktion, um dadurch gleichmäßig gesättigte Leimbrühen zu erhalten. Die Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens ist gekennzeichnet durch einen Verdampfer, dessen Füllungsraum so bemessen ist, daß die aus ihm entwickelten Dämpfe ausreichen, um für jeden Extraktor der Reihe nach eine Füllung Auslaugungsflüssigkeit zu erwärmen, und dessen Heizflächen so angeordnet sind, daß die Verdampfungsdauer der einzelnen, zur Erwärmung je einer Füllung Auslaugungsflüssigkeit notwendigen Teilflüssigkeitsmengen ständig zunimmt, und der mit den einzelnen Extraktoren, einem Kondensator und einem Sammelbehälter derart verbunden ist, daß die aus ihm entwickelten Dämpfe zunächst dem betreffenden Extraktor zugeführt werden und nach erfolgter Extraktion im Kondensator gekühlt werden, worauf das erhitzte Kühlwasser zugleich mit dem Kondensat aus den verdichteten Dämpfen in das Sammelgefäß eintritt. K.

Brit. Patent Nr. 1575/1914. Eduard Girzik in Wien. Verfahren zur Herstellung von Firnis. Ein halbtrocknendes Oel (z. B. Trainöl) wird mit Lauge zwecks Verseifung seiner freien Fettsäuren behandelt, die Seife vom unveränderten Oel abgetrennt und letzteres nach dem Neutralisieren gekocht und zur Polymerisation gebracht. K.

Brit. Patent Nr. 153619 (1919). Frederik Ernest Williams in London. Verfahren zum Färben von Holz. Das Holz wird in ein Bad einer Lösung von Kupfer- und Eisensulfat in Wasser eingebracht und darin erhitzt. K.

Amerikan. Patent Nr. 1355102. Frank W. Yeager in Grantwood, New Jersey. Verfahren zur Herstellung eines Anstrichmittels. Pech wird in einem Lösungsmittel, das einen Zusatz von 1—3 Prozent Teersäuren erhalten hat, gelöst. K.

Amerikan. Patent Nr. 1357310. Victor B. Gloede in Catonsville, Maryland. Verfahren zur Herstellung von vegetabilischem Leim. Stärke wird mit Wasser, das ein Salz, dessen Base stärkekoagulierend wirkt, behandelt, die erhaltene Paste erhitzt und mit einer stärkeren Base behandelt. K.

Amerikan. Patent Nr. 1357647. Thomas C. Mohler und Cona Ludekens in Alameda, Californien. Verfahren zur Herstellung einer holzähnlichen Masse. Zellulose wird mit kaustischer Soda und Wasser gekocht bis zum Weichwerden, dann mit einer von der Fermentation von Geräte herrührenden Flüssigkeit gemischt und gebacken. K.

Amerikan. Patent Nr. 1358151. Christopher J. Heidorf in Glens Falls, New York. Bindemittel für Papierfarben. Man mischt Wasser mit Kerosinöl, gekochtem Leinöl, Seifenpulver und Tapiokamehl. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Brit. Patent Nr. 12142/1913. Wladimir Plinatus in Paris. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Horn-, elfenbein- oder ebonitartige Massen erhält man durch Mischen von Eiweiß mit Säureestern, polyvalenter Alkohole der Fettreihe oder ihrer Derivate. K.

Brit. Patent Nr. 23668/1913. Alfred Frederik Crofts, Reginald John Byrne und Hubert Norman Cooke in Twickenham und Streatham, S. W. Verfahren zur Herstellung eines gemusterten Stoffes aus Birkenrinde. Die Rinde wird auf eine solche Temperatur erhitzt, daß der Saft verdampft und sich Blasen bilden sowie die Färbung, die gewünscht wird, darauf wird sie weiter erhitzt und mit einer kalten Metallplatte gepreßt um die Blasen zu plätten und die Lagen des Materials zusammenzufügen. K.

Brit. Patent Nr. 25714/1913. Emile Theodore Joseph Watremetz in Brüssel. Verfahren, Gelatine auf Geweben unlöslich zu machen. Das Gewebe wird in eine eine Alkalibichromat und überschüssige schweflige Säure enthaltende Lösung gebracht und getrocknet. K.

Brit. Patent Nr. 76/1914. Ernst Krause in Steglitz-Berlin und Hans Blücher in Leipzig. Plastische Massen, Hornersatz und dgl. Eiweißhaltige und Zelluloserückstände von der Hefeextraktherstellung werden mit Formaldehyd behandelt. K.

Brit. Patent Nr. 1171/1914. Joseph Baier in London und Arthur George Morey Weale in Totteridge. Kautschukersatz. Die Masse besteht aus in einer Zinkchloridlösung gelöstem animalischem Gewebe und stärkehaltigem Material (fein gemahlener Tapioca). Das Gemisch wird eingedickt, getrocknet und mit einer Kautschuk- oder Harzlösung gemischt. K.

Brit. Patent Nr. 1223/1914. Adam von Starza Szolayski in Wien. Verfahren zur Herstellung eines Zelluloidersatzes. Mit Wasser gesättigter Leim oder Gelatine werden in der Hitze gelöst, dann Kasein und Natriumsilikat damit vermischt; das Produkt wird getrocknet und mit Tannin gehärtet. K.

Brit. Patent Nr. 9370/1914. John Stuart Champbell in Piccadilly. Massen aus Lederabfällen. Zerkleinerte Lederabfälle, tierisches Fett, Fettöl (Tischöl) oder Harzöl und ein vulkanisierbares Bindemittel werden mit Schwefel und eventuell Gerbsäure vulkanisiert. K.

Brit. Patent Nr. 19437/1914. Arthur George Hopkins in Kidderminster. Masse zum Ausbessern von Kohlenwasserstoffbehältern. Man mischt Natriumsilikat mit gefälltem Kalk, Melasse und Glyzerin. K.

Brit. Patent Nr. 140/1915. Spencer Graves in St. Louis. Ueberzug für Holz, Metall oder andere Flächen. Das Mittel besteht aus Pyroxylin, einem geeigneten Lösungsmittel und Dextrin. K.

Brit. Patent Nr. 4700/1915. Giovanni Lizieri in Newcastle-on-Tyne. Isoliermasse. Die Masse besteht aus 2 Teilen Asbestfaser, 2 Teilen fein gemahlenem Bimsstein, 1 Teil Gips und Wasser. K.

Brit. Patent Nr. 13128/1914. Everett Batchelder Cook Danvers, Mass. Verfahren zur Herstellung von Leder- oder Kautschukersatz. Man mischt Lederfasern mit einer vulkanisierbaren Kautschukverbindung in einer Kautschukmühle, deren Walzen durch Dampf erhitzt sind, und dann vulkanisiert man das Produkt. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Pulverfabrik Düneberg. Zu der Notiz in Nr. 16, S. 127 unter „Wirtschaftl. Rundschau" ersucht uns die Köln-Rottweil-Akt.-Ges. um Richtigstellung in folgenden Punkten:

1. „Auf der Fabrik Düneberg darf auf Grund des Friedens-Vertrages und den von der deutschen Regierung angenommenen Bestimmungen des Ultimatums Pulver überhaupt nicht mehr (auch nicht mit „1 Prozent der früheren Produktion") hergestellt werden. Infolgedessen ist der größte Teil der Fabrik bereits zerstört worden. Die übrigen Teile werden so ausgebaut, daß eine Herstellung von Pulver künftighin ausgeschlossen ist.
2. In dieser Fabrik werden von den in der früheren Mitteilung aufgeführten Stoffen nur Vulkanfiber und Triolin (Fußbodenbelag) hergestellt.

Alle übrigen Mitteilungen beziehen sich nicht auf die Fabrik Düneberg, sondern auf die anderen Fabriken der Köln-Rottweil-A.-G.

Zusammenschluß in der Zelluloidindustrie Frankreichs. Die französischen Rohzelluloidfabriken haben sich zu einem Syndikat zusammengeschlossen. Die bedeutendsten Mitglieder davon sind:

1. Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques. Sitz: Paris, Boulevard Hausmann 67. Fabrik: Seins (Seine).
2. Société Industrielle de Celluloid. Sitz: Paris, Impasse de la Plarchette 3. Fabriken: Villetaneuse (Seine), Choutry (Seine & Marne), Oyonnax (Ain).
3. Société Lyonnaix de Celluloid. Sitz: Lyon, Cour Moreau 20; Paris, Avenne Gambetta 98. Fabrik: St. Fous (Rhône); Oyonnax (Ain).
4. Société „L'Oynnithe". Sitz: Paris, Avenue de St. Maudé 32. Fabrik: Oyonnax (Ain).

Die Herstellungsverfahren und die Güte der Erzeugnisse der einzelnen Werke sind verschieden. Hingegen sind die Preise aller syndizierten Fabriken die gleichen.

Technische Notizen.

Porenfüller. Einen konservierenden, schnell trocknenden Porenfüller erhält man auch nach folgender Vorschrift: Man löse 40 Teile Weißtrockner (D. R. P. a.) von Carl Jäger, G. m. b. H., Düsseldorf 1, in ungefähr 60 Teilen Solvent-Naphtha von möglichst niedrigem Siedepunkt und mischt bis ungefähr 140 Teile, je nach dem gewünschten Zweck, Lithopone, Chinaklay usw. zu. Vesper.

Films. Films bestehen zu 65—70 Prozent aus einem durchsichtigen, meistens aus Zelluloseazetat bestehenden Unterlagefilm, ferner aus dem lichtempfindlichen Gelatinefilm und außerdem aus einem leichten undurchdringlichen Schutzüberzug aus Nitrozellulose. Letzteres wird etwa nach der Formel 750 ccm Amylazetat, 250 ccm Benzol, 38—40 g Nitrozellulose, 12½ g Kampfer und 12½ g Rizinusöl hergestellt. Bei der außerordentlich großen Menge von Films ist die Wiederverwertung veralteter, gebrauchter oder unverwendbarer Films von großer Bedeutung. Die richtigen chemischen Methoden zur Trennung der obigen Bestandteile und Gewinnung der Ausgangsmaterialien ist von wirtschaftlicher Wichtigkeit.

(Chemiker-Zeitung 1921, Nr. 63.)

Neues Lösungsmittel für die Lackfabrikation. Die Standard Oil Company of New-Jersey hat in ihren Raffinerien in Bayway N. Y. mit der Herstellung eines neuen Produktes begonnen, das als „Petrohol" bekannt ist und als Lösemittel in der Gummi-, Firnis- und Farbenindustrie Verwendung finden soll. Das Produkt ist aus einem Alkohol gewinnbar, der in den Gasen enthalten ist, welche sich bei dem Kühlprozeß des Raffinierens von Rohöl entwickeln. Es ist der bereits bekannte Isopropylalkohol, der bisher nur in kleinen Mengen synthetisch hergestellt wurde. Diese Gase wurden früher als Brennmaterial für feststehende Maschinen in den Anlagen der Gesellschaft benutzt. Jetzt hat Carlton Otis ein Verfahren erfunden und patentieren lassen, durch welches das Propylen in den Gasen raffiniert werden kann; die Standard Oil Company hat das Patent erworben. Die Gase aus den Druckretorten werden durch Schwefelsäure hindurchgeführt, welche das Propylen aufnimmt. Die Mischung wird dann mit Wasser gewaschen, das die Schwefelsäure entfernt. Das übrigbleibende Propylen wird dann raffiniert und das neue Alkoholprodukt „Petrohol" daraus gewonnen. Die Herstellung des neuen Produktes ist billiger als die von Holz- oder Getreidealkohol und es kann für alle Zwecke, für die jene beiden Alkohole gebraucht werden, in Anwendung kommen, mit Ausnahme der medizinischen Zwecke. Seine erste große industrielle Verwendung wird Petrohol in den genannten Industrien als Lösemittel finden und, wenn die Nachfrage es rechtfertigt, sollen auch in den übrigen Raffinerien der Gesellschaft die nötigen Einrichtungen für die Gewinnung getroffen werden.

(Wiener Seifensieder-Zeitung.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12o, 1. T. 21971. Plauson's Forschungsinstiut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Absorption von Kohlenwasserstoffen, zu ihrer Gewinnung aus Kohle und zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen. 23. IV. 18.

12o, 5. R. 46616. Dr. Erik Ludvig Rinman, Djursholm bei Stockholm. Verfahren zur trockenen Destillation eingedampfter Ablaugen der Zellulosefabrikation und ähnlicher Ablaugen. 5. X. 18. Schweden 8. XI. 17.

12p, 16. B. 93260. Dr. Benno Bleyer, München. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Kaseins. 13. III 20.

12q. 20. 339495. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolkarbonsäuren und Aldehyden. 16. XI. 19.

22f, 10. F. 44360. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Kadmiumgelb. 20. III. 19.

22f, 10. F. 44849. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Kadmiumgelb Zus. z. Anm. F. 44360. 3. VII. 19.

22h, 4. C. 28215. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen, Niederrhein. Verfahren zur Herstellung von Nitrozelluloselösungen. 30. VII. 19.

22h, 1. L. 47691. Albert Lück, Leopoldshall-Staßfurt. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Harz aus Holz durch Extraktion mittels Terpentinöl. 31. I. 19.

22i, 2. S. 51353. Ferdinand Sichel, Kommandit-Ges., Hannover-Linden. Verfahren zur Herstellung von Holzleim. Zus. z. Pat. 319012. 25. X. 19.

22h, 8. R. 50522. Otto Rößler, Dresden, Hohe Straße 109. Verfahren zum Auspichen bzw. Auskleiden von Fässern und Behältnissen aller Art mittels bituminöser Kohlenwasserstoffe. 22. VI. 20.

23a, 3. E. 24207. Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin. Verfahren zur Entwässerung von Oelen, Fetten oder anderen wässerigen Emulsionen mit Hilfe des elektrischen Stromes. 22. VII. 19.

Oesterreich.

Aufgebote:

39b. Reeser Willi Ernst, Kaufmann und Willes Albert van, Chemiker, beide in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzstoffen aus Gemischen von Leim und Glyzerin, gegebenenfalls mit indifferenten Füllstoffen, durch Oxydation mit Chromsäure oder doppelchromsauren Salzen, gegebenenfalls unter Einwirkung von Licht: die Lichteinwirkung wird während der Oxydation mit steigender Menge des Oxydationsmittels mehr und mehr abgeschwächt und bei Herstellung nicht zu vulkanisierender Massen bei hohem Oxydationsmittelgehalt ganz ausgeschlossen, wobei die Menge des Oxydationsmittels bei Erzeugung von Massen, die nicht vulkanisiert werden, ungefähr ½ Prozent bis höchstens ungefähr 3 Prozent des Leimes, bei Herstellung zu vulkanisierender Massen ungefähr 1½ Prozent bis höchstens ungefähr 3 Prozent des Leimes zu betragen hat. Ang 6. XII. 17 (A 5773 — 17) Prior. 25. VIII. 17 (Niederlande).

Personalnotizen.

Professor Dr. E. Knövenagel der Universität Heidelberg, der durch seine Untersuchungen über Azetylzellulose unseren Lesern bekannt ist, starb am 11. August in Berlin an den Folgen einer Blinddarmoperation im 57. Lebensjahre.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

An unsere Bezieher!

Mit dieser Nummer endet das 3. Vierteljahr des 11. Jahrganges dieser Zeitschrift. Unsere Leser, welche die Zeitschrift geradenwegs vom Verlage durch das Zeitungspostamt überwiesen erhalten, bitten wir, der regelmäßigen Zustellung halber, folgendes zu beachten:

Abbestellungen sind rechtzeitig, spätestens 10 Tage vor Beginn eines Vierteljahres, an den Verlag zu richten. Spätere Abbestellungen können nicht mehr berücksichtigt werden, da die Post eingezahlte Gebühren nicht zurückbezahlt. Der feste Bezug läuft, wenn keine Abbestellung erfolgt, stillschweigend fort. — Anschriftänderungen sind dem Verlage unter genauer Angabe der bisherigen Anschrift zu melden. — Fehlmeldungen einzelner Nummern bitten wir bei der betreffenden Postanstalt anzubringen, weil auf diese Weise die Nachlieferungen bedeutend schneller erfolgen können, als durch den Verlag. — Wiederholte Unregelmäßigkeiten bitten wir dem Verlage selbst mitzuteilen, der in solchen Fällen immer umgehend Abhilfe schaffen wird. — Zahlungen für den Bezug dieser Zeitschrift vom Verlag sind stets an den Verlag selbst (Postscheckkonto 129, München), nicht an die Post zu richten. Im Falle von einzelnen Beziehern die Zahlung an die Post beabsichtigt wird, ist dem Verlage vorher Mitteilung zu machen, da sonst doppelte Lieferung entsteht. — Bezieher, welche diese Zeitschrift geradenwegs durch die Post erhalten, bitten wir, rechtzeitig zu bestellen, weil die Post nur gegen Bestellung liefert.

J. F. Lehmanns Verlag, München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales,** (München)

1. Oktoberheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.— f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26. | **11. Jahrg. Nr. 19**

INHALT:

Ueber die Absorption flüchtiger Stoffe in Kresol.

Von C. Weißenberger.

(Technische Hochschule Wien.)

Es war bisher noch nicht gelungen, ein Lösungsmittel allgemeiner Anwendbarkeit zu finden und jede Industrie, welche mit flüchtigen Stoffen arbeitete, bediente sich besonderer Flüssigkeiten. Die Erkenntnis, daß Kresol alle industriell verwendeten und fast alle bekannten flüchtigen Stoffe aufzunehmen vermag, gibt diesem Lösungsmittel eine besondere Bedeutung und eröffnet der Technik neue Wege. Die gegenwärtige Notlage der Industrie zwingt zur äußersten Sparsamkeit, zur Verbilligung des Erzeugungsprozesses, zur Verwertung der Abfallprodukte und zur weitgehendsten Vermeidung aller Verluste. Die Verluste an Rohstoffen erreichen einen besonders hohen Wert in jenen Betrieben, welche mit flüchtigen Stoffen arbeiten. In den Arbeitsräumen, bei den Arbeitsmaschinen, an allen Stellen, wo diese Körper mit der Luft in Berührung treten können, entwickeln sich Dämpfe, die einerseits gesundheitsschädlich, anderseits aber auch gefährlich sind, weil sie mit Luft explosive Gemische geben. Das Gefahrenmoment war bisher der wichtigste Anlaß, diese Dämpfe zu beseitigen, was man durch Ventilierung der Räume zu erreichen trachtete. Wenn die Möglichkeit einer rationellen Rückgewinnung bestand, fing man die Dampfe auf, sonst wurden sie ins Freie geleitet. Im allgemeinen waren die Dämpfe zu verdünnt, um ein Verfahren zur Rekuperation mit Aussicht auf Erfolg anwenden zu können oder der Prozeß erschien der geringen Ausbeute und der hohen Kosten wegen nicht rentabel. Die Ableitung der Gase ins Freie ergab aber anderseits eine unangenehme Belästigung der Nachbarschaft. Zu diesen Gesichtspunkten gesellt sich nunmehr das wichtige wirtschaftliche Moment. Wenn die Konkurrenzfähigkeit der Erzeugnisse erhalten bleiben soll, müssen die Verluste verschwinden. Die Lösungsmittel müssen den Charakter von Verbrauchmaterialien verlieren und die Eigenschaften von Hilfsmitteln annehmen, die jederzeit mit geringer Ergänzung im Betriebe arbeiten. Eine kurze Überrechnung zeigt, daß in vielen Betrieben jährlich sehr bedeutende Werte zurückgehalten werden können.

Die technischen Voraussetzungen für die allgemeine Durchführung einer exakten Rückgewinnung erscheinen durch die Auffindung der Absorptionseigenschaften des Kresols gegeben. Dieses Absorbens ist durch drei charakteristische Eigentümlichkeiten ausgezeichnet: es ist sehr vielseitig anwendbar, es vermag die Dämpfe auch bei größter Verdünnung mit Luft noch aufzunehmen und es ist auch bei starken Schwankungen in der Konzentration der Dämpfe verwendbar. Damit sind alle Anforderungen befriedigt, die man an ein Wiedergewinnungsverfahren stellt, die zu erfüllen aber bisher nicht gelungen war.

Die ersten Betriebserfahrungen mit Kresol wurden in ausländischen Fabriken gemacht, da das Verfahren von der französischen Regierung als ein zur nationalen Verteidigung bestimmtes Verfahren erklärt worden ist und daher den Pulverfabriken der Entente vorbehalten war. Erst nach der Einstellung der Feindseligkeiten wurde es an die Privatindustrie in Frankreich abgegeben und breitete sich von dort aus. Soweit Betriebsergebnisse bekannt geworden sind, mögen sie im folgenden auszugsweise zusammengestellt werden, um einen Schluß auf die Anwendbarkeit des Verfahrens für die inländische Industrie ziehen zu können.

Die größten Erfahrungen liegen in französischen Pulverfabriken vor. Die Fabriken zur Erzeugung des Pulvers B waren alle mit Rückgewinnungsanlagen nach dem Kälteverfahren eingerichtet wie die meisten Fabriken dieser Art in den anderen Staaten. Die Dämpfe wurden nur den Arbeitsapparaten entnommen, wo sie eine genügende Konzentration hatten, um eine Verdichtung rationell erscheinen zu lassen. Die verdünnten Dämpfe

der Arbeitsräume wurden als verloren betrachtet und durch Ventilation entfernt. Im Herbst 1917 wurde neben der Kälteanlage die erste Anlage nach dem Verfahren Brégeat in der Fabrik zu Sevran eingerichtet, der bald eine Anlage in Ripault folgte. Die Anlage in Sevran hatte in 4 Monaten 108 t Äther und 14 t Alkohol, die andere in 2 Monaten 129 t Äther und 35 t Alkohol zurückgewonnen; im Jahre 1918 kamen eine zweite Anlage in Ripault, eine in du Pont de Buis und zwei in Toulouse in Betrieb. Diese 6 Anlagen lieferten im Jahr 1918 2 268 387 l Äther und 470 920 l Alkohol und zwar:

	Äther (65° B.)	Alkohol (96° G.-L.)
Sevran	303 901	47 280
Ripault (alte Anlage)	963 759	230 034
„ (neue „)	526 106	110 357
Toulouse-Braqueville	275 557	58 968
„ -Empalot	39 052	4 527
Pont de Buis	160 012	19 754

Unmittelbar vor dem Waffenstillstand wurden noch die Fabriken Saint Médard (alt und neu) und Bergerac mit Kresolabsorption eingerichtet.

Die englischen Pulverfabriken waren mit dem Schwefelsäureabsorptionsverfahren ausgerüstet, welches eine Gesamtausbeute von etwa 30—35% ergab. Die Erfahrungen in der französischen Fabrik Sevran veranlaßten die Einführung der Kresolabsorption in Gretna und Pembrey. In der Folge wurde das Schwefelsäureverfahren vollständig stillgelegt und auch in den Nobelschen Pulverfabriken Misk und Ardeer mit Kresol gearbeitet. Im Jahr 1918 ergab sich eine Wiedergewinnung von 4 612 689 l Äther und 5 990 503 l Alkohol und zwar:

	Äther (65° B.)	Alkohol (96° G.-L.)
Gretna	1 439 375	2 158 414
Misk	1 446 167	1 857 942
Ardeer	1 275 588	1 497 201
Pembrey	451 559	476 946

Die Ausbeute war von 30% auf 90% gestiegen, hatte sich also verdreifacht. In Gretna wurde eine Ausbeute von 94% der Gesamtmenge der angewandten Lösungsmittel erreicht, die Fabrik hatte also nur 6% Verluste.

Wie ersichtlich, können bedeutende Mengen flüchtiger Stoffe, die früher verloren gingen, durch die Anwendung des Kresolverfahrens zurückgehalten werden, eine Neuanlage muß sich daher ziemlich rasch abschreiben. Da die Apparatur für die Gaswäsche mit Kresol keine andere ist als die für die bisher gebräuchlichen Absorptionsverfahren ist die Umstellung eines vorhandenen Betriebes besonders einfach. Nach den Angaben Brégeats stellt sich die Kalkulation für eine Pulverfabrik, die täglich 700 kg Äther, 100 kg Azeton, 350 kg Alkohol und 50 kg Benzin verlor, wie folgt:

Kosten der Neuanlage	425 000.—	frs.
Erforderliche Nebenauslagen	200 000.—	„
	625 000.—	„
Wert der gewonnenen Produkte:		
Äther (7.—)	4 900.—	„
Azeton (5.—)	500.—	„
Alkohol (3.—)	1 050.—	„
Benzin (2.—)	100.—	„
	6 550.—	„
davon ab tägliche Betriebskosten	400.—	„
Überschuß	6 150.—	„

Die Anlage war daher in etwa 101 Tagen zu amortisieren. In einer anderen französischen Pulverfabrik haben die Installationskosten (Apparate, Baulichkeiten, Nebenauslagen) 250 000 frs. betragen, die Betriebskosten im Jahr 1918 waren bei einer durchschnittlichen täglichen Rückgewinnung von 1200 Lit. Azeton rund 150 000.— frs., demnach Gesamtauslagen 400 000.— frs., die rückgewonnenen Lösungsmittelmengen hatten einen Wert von 2 100 000.— frs., es ergab sich demnach ein Überschuß von 1 700 000.— frs. Die Anlage war also in etwa 30 Tagen amortisiert.

Außer den genannten Fabriken hat noch die Pulverfabrik Ferrania in Italien das Kresolverfahren während des Krieges eingerichtet. Dagegen ist mittlerweile seit Kriegsende eine Reihe von Pulverfabriken in anderen Ländern hinzugekommen, wie z. B. die Pulverfabrik Granada mit rund 1900 kg Alkohol und Äther in 8 Stunden und St. Cooppal u. Co. in Belgien mit etwa 1200 kg Äther, Alkohol, Benzin und Azeton in derselben Arbeitszeit, doch sind von diesen Fabriken noch keine näheren Betriebsergebnisse vorliegend.

Die Ergebnisse bei der Pulverfabrikation lassen die Anwendung des Kresolverfahrens bei allen Industrien als vorteilhaft erscheinen, welche mit den gleichen Lösungsmitteln unter ähnlichen Bedingungen arbeiten. Auf manche Erzeugungsvorgänge lassen sich die Resultate direkt übertragen und eröffnen wertvolle Ausblicke. In erster Linie kommt die Fabrikation plastischer Massen in Betracht, wie Zelluloid, Kunstleder, Kunstseide, dann die Erzeugung von Kollodium, von photographischen Platten und Films, ferner alle Industrien, welche Gewebe imprägnieren, z. B. die Flugzeugindustrie, usw. In den meisten Fabriken der angegebenen Richtung sind bisher keine oder nur mangelhaft arbeitende Wiedergewinnungseinrichtungen vorhanden, weshalb die aufgewendeten Lösungsmittel einen beträchtlichen Bruchteil der Gestehungskosten aller erzeugten Produkte ausmachen. Eine intensive Rückgewinnung müßte also nicht nur die Fabrikationskosten heruntersetzen, sondern auch die Konkurrenzfähigkeit erhöhen, da der Bedarf an den schwer zu beschaffenden Lösungsmitteln auf ein sehr kleines Maß herabsinken müßte, welches immer Befriedigung finden könnte. Die so eingerichteten Industrien wären also bezüglich einer wichtigen Gruppe von bisherigen Rohstoffen der Beschaffungssorgen ledig, hätten die Möglichkeit der Betriebserweiterung ohne Rücksichtnahme auf die beschränkte Beschaffungsmöglichkeit der Lösungsmittel und würden aus dieser Beweglichkeit wirtschaftliche Vorteile ziehen können.

Berichten aus englischen Zelluloidfabriken ist zu entnehmen, daß die durchschnittliche Rückgewinnung in diesen Betrieben rund 10% der eingesetzten Menge flüchtiger Stoffe beträgt; in den deutschen Zelluloidfabriken dürften die Verhältnisse im allgemeinen nicht viel günstiger liegen, in der österreichischen liegen sie ungünstiger. Eine Steigerung dieser Zahlen auf das 8—9 fache kann nicht ohne Einfluß auf die Verkaufsfähigkeit der Fabrikate bleiben. Die Flugzeugindustrie und ähnliche Betriebe, bei denen sich die Dämpfe in großen Arbeitsräumen in sehr verdünntem Zustand bilden, wo also große Luftmassen bewältigt werden müssen, haben eine Rekuperation bisher überhaupt nicht in Frage gezogen. Nun ist bekannt geworden, daß die französische Marine in Toulon für eine Fabrik, in welcher Geschoße lackiert und Patronensäckchen getränkt wurden, zur Rückgewinnung von Alkohol und Azeton eine Anlage nach dem Kresolverfahren eingerichtet hat, die aus ganz verdünnten Gasen, der Luft der Arbeitsräume, in täglich 10 Arbeitsstunden 60 kg Azeton und 100 kg Alkohol lieferte, eine sehr bemerkenswerte Ausbeute, wenn man die Schwierigkeiten in Rechnung zieht, die sich einer Auslaugung der Dämpfe in so weitgehend verdünntem Zustand entgegenstellen. Wie bedeutend unter solchen Umständen die Luftmengen sind, welche in relativ kurzer Zeit die Apparate passieren müssen, kann an den Betriebsverhältnissen einer Anlage in Jasy-les-Moulineaux bei der bekannten Flugzeugfabrik Voisin beurteilt werden. Die Anlage lieferte täglich etwa



1000 kg einer Mischung von Azeton, Äthyl- und Methylalkohol, aus Azetylzelluloselacken stammend, die in der Fabrik verarbeitet wurden und mußte zu diesem Zweck während 10 Arbeitsstunden 10000 m³ Luft waschen. Trotz dieser ungünstigen Verhältnisse betrug die Rückgewinnung 89% der eingesetzten Lösungsmittel. Wenn man diese hohe Ziffer in Rechnung zieht, wird sich für manche Fabrik, in der größere Lackmengen zur Verarbeitung kommen, eine günstige Rentabilität für die Einrichtung einer Kresolanlage ergeben. In den beiden letzten Jahren sind einige große Betriebe, welche zu der besprochenen Gruppe gehören, mit Wiedergewinnungsanlagen nach dem Kresolverfahren eingerichtet worden, z. B. die Filmfabrik Pathé in Vincennes und Leto Photo in England, die Anlagen zur Herstellung von mit Kautschuklösung getränkten Geweben Michaut & Masson, die Fabriken gleicher Art Jenatzy-Leleux in Belgien und Walter & Martiny in Italien, ferner die Kunstlederfabriken Pantasote, Duratex und Ford in Amerika, die Kunstseideanlagen von Obourg in Belgien und die Fabrik Fiberloid in Amerika. Über die Betriebsergebnisse in diesen Anlagen gibt die nachstehende Tabelle einige Auskunft:

	Lösungsmittel	Tägliche Rück-gewinnung kg	Arbeits-zeit Std.	Investitions-kosten frs.
Pathè	Azeton, Methylalkohol, Aethylalkohol	2300	24	129300.—
Leto Photo Materials Co.	Aether, Alkohol	170	13	62500.—
Michaut & Masson	Benzin	800	8	73250.—
Jenatzy-Leleux	Benzin	400	8	64850.—
Walter & Martiny	Benzin, Schwefelkohlenstoff	1000	8	150000.—
Pantasote	Benzol, Alkohol	1960	8	522000.—
Duratex	Benzol, Aethylazetat	5430	8	735000.—
Ford	Benzol, Aethylazetat	1770	8	497000.—
Obourg	Aether, Alkohol	6050	24	600000.—
Fiberloid	Alkohol, Kampfer	2700	8	675000.—

Nach Brégeat stellt sich die Kalkulation für eine belgische Kunstseidefabrik folgendermaßen dar:

Apparate	600000.— frs.
Nebenauslagen	150000.— „
Gesamtkosten	750000.— frs.

Tägliche Produktion der Rückgewinnungsanlage:

2500 kg Äther	15000.— frs.
1000 „ Alkohol	2000.— „
	17000.— frs.
Davon ab die täglichen Betriebskosten	1250.— „
Überschuß	15750.— frs.

Die Anlage hatte sich also in 48 Tagen bezahlt gemacht.

Ähnlich wie in der Zelluloseindustrie und den verwandten Fabrikationszweigen werden auch bei der Erzeugung von Riechstoffen, bei der Herstellung von Farben usw. Lösungsmittel verbraucht, deren Rückgewinnung zweifellos von Wert für die Wettbewerbsfähigkeit der Erzeugnisse sein könnte.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für das Kresolverfahren liegt in der Gaswäscherei vor. Die Kokereigase, das Leuchtgas, die Schwelgase und ähnliche Produkte enthalten bekanntlich nicht unbeträchtliche Mengen von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, deren Zurückhaltung eine wirtschaftlich bedeutende Aufgabe darstellt. In dieser Industrie hat das Kresolverfahren insofern scheinbar einen Vorläufer, als hier in den großen Betrieben die Gaswäsche mit schweren Steinkohlenteerölen vorgenommen wurde. Nun enthalten die Kreosotöle bekanntlich die Kresole, das technische Kresol wird aus ihnen hergestellt. Im Schweröl wirken die Kresole infolge ihrer Verdünnung ebenso wie die Kohlenwasserstoffe nur als Lösungsmittel. Es ist das Verdienst Brégeats, die eigentümliche Wirkung der technisch reinen Phenolhomologen aufgefunden und dadurch das Problem der Rückgewinnung auf eine allgemeine Basis gestellt zu haben. Die Anwendung von rohem Kresol an Stelle der Schweröle, welche nur eine verdünnte Lösung von Kresol darstellen, hat auch tatsächlich bei der Gaswäsche beträchtlich erhöhte Resultate ergeben. Berichte darüber liegen z. B. aus den Northamptonwerken der Bethlehem Steel Company in Pittsburg, Nordamerika vor. Darnach wurden die Ausbeuten um 50% gesteigert, so daß über 90% der gesamten im Gas enthaltenen Menge von flüchtigen Kohlenwasserstoffen zurückgehalten wurden, während gleichzeitig infolge der größeren Aufnahmsfähigkeit des Kresols die Gestehungskosten um 34% zurückgingen.

(Schluß folgt.)

Ueber den Einfluß höherer Temperatur auf Zelluloid und ähnliche Erzeugnisse.

Ausgezogen und überarbeitet nach H. N. Stoke's und H. C. P. Weber's gleichnamiger Abhandlung in Technologic Papers of the Bureau of Standards No. 98.

Von Professor Dr. H. Brunswig, Neubabelsberg. (Fortsetzung.)

In Figur 3 sind die Gewichtsverluste in Prozenten des Anfangsgewichtes als Ordinaten und die Zeiten als Abszissen eingetragen. Figur 4 enthält die mittleren Gewichtsverluste von Zelluloiden aus zwei verschiedenen Fabrikationsstätten, und es ist auch das Mittel daraus gezogen. Dieses Mischmuster hat nach vorliegender Prüfung die gleiche Stabilität ergeben wie die einzelnen Versuchsreihen. In Figur 5 sind die Gewichtsverluste auf die aschefreien Muster umgerechnet, d. h. bezogen auf ihren Gehalt an Nitrozellulose und Kampfer als denjenigen Bestandteilen, welche für die Verflüchtigung allein in Frage kommen. Es erweist sich die Zersetzungsgeschwindigkeit am größten bei denjenigen Mustern, die am reichsten an mineralischen Zusatzstoffen sind, im vorliegenden Falle an Zinkoxyd, und am geringsten bei den an solchem Zusatz ärmsten Mustern. Die geprüften elf Muster bestanden aus Zelluloidtafeln und waren von dem Hersteller geliefert; sie waren von der gleichen Firma und anscheinend nach dem gleichen Verfahren gefertigt. Zum Zwecke einer rohen Vergleichung kann man sie in drei Gruppen unterbringen. In der ersten Gruppe finden sich drei Muster mit einem durchschnittlichen Aschengehalt von 1,25 Prozent und einer Gewichtsabnahme von 12 Prozent. Die zweite Gruppe umfaßt vier Muster mit 4,3 Prozent mittlerem Aschengehalt und 24 Prozent mittlerer Gewichtsabnahme. Zu der dritten Gruppe kann man ebenfalls vier Muster zählen, die im Mittel 12,8 Prozent Aschengehalt und 33 Prozent Gewichtsabnahme aufweisen. Der mineralische Zusatzstoff war in all diesen Fällen Zinkoxyd. Die Prozentzahlen der Gewichtsabnahmen beziehen sich auf aschefreie Substanz nach achttägiger Erhitzung.

Für diese Eigentümlichkeit gibt es mehrere Erklärungen. Entweder war die verwendete Nitrozellulose von vornherein weniger stabil oder sie wurde nachträglich infolge unzulässiger Beanspruchung während der

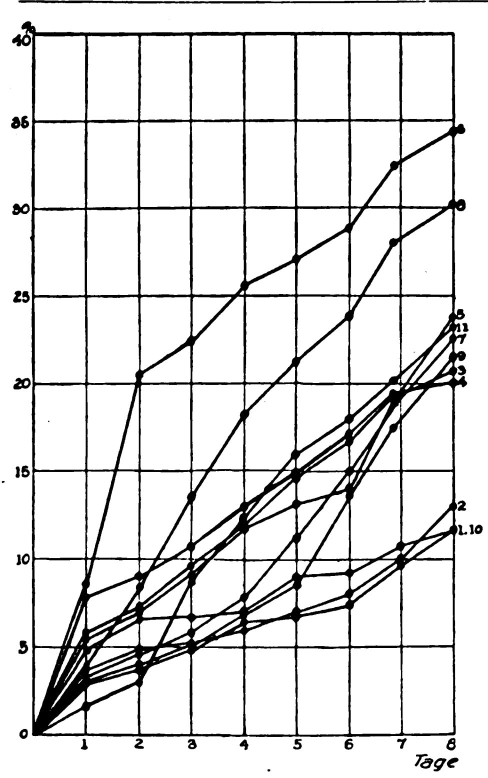


Fig. 3. Gewichtsabnahme bei 110 ° C.

Verarbeitung in ihrer Beständigkeit geschädigt oder das schwach basische Zinkoxyd wirkte beschleunigend auf die Zersetzung. Die erstgenannte Möglichkeit ist nicht ganz von der Hand zu weisen. Für die zweite spricht eine andere Versuchsreihe, in der eine Gruppe von drei Mustern mit nur 1 Prozent durchschnittlichem Aschengehalt den überaus großen Gewichtsverlust von 42,8 Prozent erlitt, eine Gruppe von fünf Mustern aber bei 23,6 Prozent Aschengehalt nur 14,4 Prozent durchschnittl. Gewichtsabnahme hatte. Was die dritte Möglichkeit anlangt, so sind die Ergebnisse im ganzen genommen jedenfalls keine Stütze für die Annahme, daß ein Zusatz von Zinkoxyd die Stabilität der Nitrozellulose in Zelluloidwaren steigere in dem Sinne, daß dadurch ihre Zersetzungsgeschwindigkeit verringert werde. Das Zinkoxyd mag eine Zeitlang die Zersetzung vielleicht verdecken; doch unter welchen näheren Bedingungen dies statthat, wurde nicht ermittelt. Im Falle der Hydrolyse eines Esters würde der Zusatz basischer Bestandteile voraussichtlich beschleunigend auf die Zersetzung wirken. Ob die weiter unten berichtete Absorption der entwickelten Gase in der Versuchsanordnung irgendetwas hiermit zu tun hat, bleibt ungewiß.

d) Zersetzung bei 135 Grad.

Eine Anzahl Muster im Gewichte von 2—5 g wurden im Thermostaten bei 135 Grad gelagert. Jedes Muster befand sich in einem kleinen Becherglase von etwa 150 ccm Inhalt. Während des Versuches wurde das Flügelrad des Thermostaten dauernd in Bewegung gehalten. Von 20 Mustern Zelluloid, teils in Tafeln, teils als Waren, wie Kämme, Kragen, Klappern, Seifendosen, Würfel und ähnliches, entflammten oder verpufften innerhalb zwei Stunden mehr als zwei Drittel der Anzahl. Die Zersetzung entfaltete ansehnliche Wucht und war in mehreren Fällen von einer hoch aufschießenden Flamme begleitet. Der verwendete Thermostat war derselbe wie in den voraufgegangenen Versuchen und hatte 28 l Rauminhalt. An der Vorderwand besaß er eine mit doppelt verglastem Fenster versehene Tür. Als Verschluß für letztere diente eine 1 cm breite, 2 cm lange und etwa 2 mm dicke Messingklinke. In einem Falle war diese Tür aufgesprengt und die Klinke im rechten Winkel umgebogen. Mehrmals schmolzen die Lötstellen des Rührflügels, so daß er in in Stücken auseinanderfiel. In der Nachbarschaft brannte keine Flamme, welche die Entzündung der gasigen Zersetzungsprodukte hätte verursachen können. Soweit eine Beobachtung möglich war, nahm der Verpuffungsvorgang folgenden Verlauf. Das Zelluloid blähte sich bis zu gewaltigem Umfange auf und dann brachen plötzlich aus der Rinde dichte Rauchwolken hervor, und es geriet die ganze Masse augenblicklich in Zersetzung. Zuweilen verlief diese Zersetzung mit explosionsartiger Schnelligkeit unter Aufschießen einer Flamme, wobei alle organische Substanz völlig verbrannte.

Fig. 4. Mittlere Gewichtsabnahme zweier Muster bei 110° C und Gesamtmittel.

e) Gasentwicklung bei 135 Grad.

Zum Auffangen und Messen der entwickelten Gase bedienten wir uns einer von Mittasch (Zeitschr. für angew. Chemie **16**, 929; 1903) angegebenen Vorrichtung. 2 g Zelluloid wurden in ein Glasgefäß mit eingeschliffenem Stöpsel und Gasentbindungsrohr eingeführt. Das Ganze wurde den Dämpfen einer Mischung von Amylalkohol und Fuselöl mit 135 Grad Siedepunkt ausgesetzt. Ein Thermometer im Innern des Rohres gestattete die Temperatur abzulesen. Das Gasentbindungsrohr tauchte unter Quecksilber, doch wurde diese Verbindung erst dann hergestellt, nachdem das Ganze die Temperatur des Bades angenommen hatte. Die Ergebnisse sind in Figur 6 niedergelegt.

Die Reihenfolge der Muster ist bei dieser Untersuchung im allgemeinen die gleiche wie in den übrigen Prüfungen bezüglich Gewichtsabnahme, Entflammung usw., nur daß die Muster 5 und 6 etwas steileren Anstieg zeigen als die anderen. Auch hier kann man beobachten, daß die Muster mit größtem Gehalt an mineralischem Zusatz keineswegs das geringere Gasvolum ergeben. Auf eine bemerkenswerte Tatsache sei besonders hingewiesen. In einer Reihe von Fällen fand Absorption des Gases statt, nachdem die Zersetzung begonnen hatte. Diese Absorption dauerte ¼—1 Stunde. Die in Rede stehende Erscheinung äußerte sich darin, daß bald nach Beginn der Gasentwicklung das Quecksilber im Eudiometer zurücksank ins Gasentbindungsrohr bis zu einer Höhe von 10—90 mm. Nachdem dieses Maximum erreicht war, vollzog sich wieder eine regelmäßige Gasentwicklung in das Eudiometer hinein. Tafel 2 enthält die Aschengehalte derjenigen Muster, welche das geschilderte Verhalten aufwiesen.

Alle diese Muster enthielten beträchtliche Mengen Zinkoxyd, wogegen die zinkfreien Muster, wie beispiels-

Fig. 5. Gewichtsabnahme bei 110° C bezogen auf die aschefreien Muster.



weise 1, 2, 5 und 10, die erwähnte Erscheinung nicht zeigten. Hier scheint eine Beziehung zwischen der Gegenwart einer basischen Substanz und dem Absorptionsvorgange obzuwalten. Mittasch (a. a. O.) hat etwas Aehnliches berichtet, indem er angibt, daß der Zusatz gebrannten Marmors eine Gasabsorption von über acht Stunden Dauer veranlaßte. Er erhielt aus 0,12 g Nitrozellulose im Laufe von vier Stunden 5—10 ccm Gas. Dies würde, auf 2 g Zelluloid mit 70 Prozent Nitrozellulose umgerechnet, 56 bis 112 ccm Gas unter der Voraussetzung ergeben, daß die entwickelte Gasmenge dem Gehalte an Nitrozellulose proportional ist. Tatsächlich wurden 30—80 ccm Gas entwickelt, und es ist demnach die Gasentwicklung aus Zelluloid von der gleichen Größenordnung wie diejenige der Nitrozellulose ohne Zusätze.

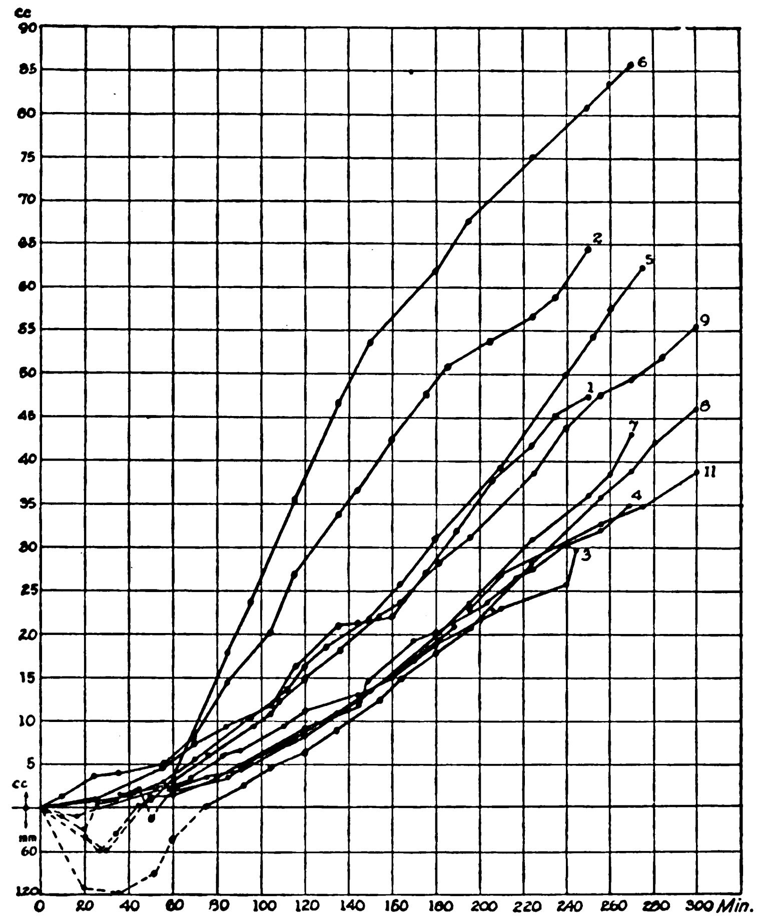


Fig. 6. Gasentwicklung bei 135 ° C.

Tafel 2. Aschengehalt von Mustern, welche die Zersetzungsgase wieder absorbierten.

Muster	3	4	6	7	8
Aschengehalt in Prozenten	21,2	20,5	5,0	6,5	4,3

f) Zersetzung oberhalb 170 Grad Verpuffungsprobe.

Bei Temperaturen oberhalb 170 Grad zersetzen sich alle Zelluloidwaren verpuffungsartig. Die mannigfaltigsten Zelluloidwaren können je nach der Höhe ihrer Verpuffungstemperatur in eine Reihenfolge gebracht werden derart, daß die am höchsten verpuffenden Erzeugnisse zugleich die größere Sicherheit gegen Zersetzung infolge Temperatureinwirkung bieten. Die dem gleichen Gegenstande gewidmeten älteren Untersuchungen der Zentralstelle Neubabelsberg (Heft 5 ihrer „Mitteilungen", 1906) wurden in der Weise angestellt, daß man eine abgewogene kleine Menge Zelluloid in einem Reagenzglase einer von 100 Grad an wachsenden, gleichmäßig zunehmenden Temperatur aussetzte und diejenige Temperatur vermerkte, bei welcher Entzündung oder Verpuffung erfolgte. Diese Arbeitsweise unterliegt nach unserem Dafürhalten dem Bedenken, daß der Einfluß der Zeit nicht hinlänglich berücksichtigt wird. So können sowohl Nitrozellulose wie Zelluloid verpuffen, wenn man sie längere Zeit auf 135 Grad hält. Andererseits verpuffen manche Muster Zelluloid bei 170 Grad in einer bestimmten Zeit, beispielsweise nach zehn Minuten. Nimmt man an, daß die Zersetzung bei 170 Grad begonnen habe, dann wird augenscheinlich die gefundene Verpuffungstemperatur völlig von der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung abhängen. Um dem Bedenken, daß die Versuchsbedingungen in der üblichen Verpuffungsprobe nicht eindeutig festgelegt seien, aus dem Wege zu gehen, sind wir folgendermaßen vorgegangen:

Eine Anzahl kleiner Reagenzgläser von 1 cm Durchmesser und 5 cm Länge befand sich in einem Oelbade von bestimmter Temperatur. Ein kleines Stückchen Zelluloid im Gewicht von ungefähr 0,05 g, zu einer Pastille zusammengepresst, ließ man in eines der Röhrchen fallen, verkorkte letzteres leicht und vermerkte die Zeit vom Einfallenlassen bis zur Verpuffung mit Hilfe einer Stoppuhr. Dies Verfahren wurde mit sämtlichen Mustern bei 170 Grad, 180 Grad, 200 Grad und 220 Grad durchgeführt. Man gewann auf solche Weise Zeit-Temperaturkurven, die ein besseres Bild von der Stabilität des Musters ergeben, als eine einfache Verpuffung. Die Ergebnisse sind in den Figuren 7 und 8 niedergelegt.

Figur 7 veranschaulicht die mit 20 Mustern gefundenen Zahlen. In Figur 8 ist eine Reihe verschiedenartiger Gebrauchsgegenstände im Vergleich mit Zelluloid gestellt, und zwar Kollodiumwolle, zwei Muster rauchloses Pulver, Schwarzpulver und Streichhölzer.

(Fortsetzung folgt.)

Fig. 7. Explosionszahlen für Zelluloid.

Fig. 8. Explosionszahlen für verschiedenartige Gebrauchsgegenstände.

Referate.

O. Dobbelstein, Vergleichsversuche mit Imprägnierungsverfahren für Grubenholz. (Glückauf 1921, Nr. 26, S. 601 bis 607.) Der vom Verein für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund gebildete Versuchsausschuß sollte die im Dezember 1913 nach verschiedenen Verfahren imprägnierten und in den ersten Monaten des Jahres 1914 auf den Zechen Sälzer & Neuack, Obernhausen, Katharina und Franziska eingebauten Kiefern-Grubenhölzer planmäßig jährlich einer Besichtigung unterziehen und nach fünfjähriger Standdauer der Hölzer über den Befund Bericht erstatten. Unter den Kriegsverhältnissen war es nicht möglich, die vorgesehenen Befahrungen jährlich vorzunehmen und den Abschluß der Untersuchungen schon im Jahre 1919 herbeizuführen. Die erste Besichtigung konnte erst im Jahre 1916, die zweite im Jahre 1918 und die Schlußbefahrung im Jahre 1921 stattfinden.

Die im ersten Versuchsbericht mitgeteilten Kosten für die verschiedenen Imprägnierverfahren sind infolge der veränderten Verhältnisse nicht mehr maßgebend. Da eine Anfrage über die jetzigen Kosten der Imprägniermittel bei den in Betracht kommenden Firmen nur ein sehr unvollständiges Ergebnis gehabt hat, sieht sich der Versuchsausschuß gezwungen, Näherungswerte in die Vergleichsrechnung einzusetzen, und zwar ist man nach eingehenden Ueberlegungen und Prüfungen dahin übereingekommen, die früher ermittelten Werte zu verzehnfachen. Das kann um so unbedenklicher geschehen, als diese Kostenunterschiede, wie später dargetan wird, im Verhältnis zueinander und vor allem im Verhältnis zu den Ersparnissen bei richtiger Verwendung imprägnierten Holzes kaum ins Gewicht fallen.

Aus den Feststellungen ergibt sich, daß nur sechs Verfahren für diesen Vergleich in Frage kommen und zwar:

1. das Basilitverfahren (0,77 Prozent),
2. „ Glückaufsalzverfahren (3 Prozent)
3. „ „ „ (6 „
4. „ Viczsalverfahren
5. „ Rüpingverfahren
6. „ Kyanisierverfahren.

Um diesen Vergleich auf einfache Weise zu ermöglichen, sind die sechs Verfahren und ihre Kosten in der Weise dargestellt, daß sich die Anfangskosten (Holzeinbau- und Imprägnierungskosten) auf der Ordinate und die Standdauer, den Versuchsergebnissen entsprechend, auf der Abszisse ablesen lassen. Dabei sind die stark angefaulten Hölzer durchweg als ersatzbedürftig angesehen worden.

Nach dieser Betrachtung fallen unter normalen Verhältnissen zwei Verfahren aus, und zwar das mit Viczsal wegen der hohen Kosten und das mit dreiprozentigem Glückaufsalz wegen der geringen Widerstandsfähigkeit gegen Fäulnis. Zieht man ferner bei der Kyanisierung die Giftigkeit des Sublimats und die umständliche und zeitraubende Einlagerung der Hölzer in Holzbottichen in Rücksicht, so bleiben nach den Versuchsergebnissen nur drei Verfahren übrig, und zwar das Rüping-Verfahren mit Teeröl, die starke Lösung des Glückaufsalzes (6 Prozent) und die schwache Basilitlösung (0,77 Prozent). Letztere hat die überlegene Wirkung gezeigt, daß Fäulniserscheinungen in 7 Jahren gar nicht aufgetreten sind, daß man also, wie oben schon angedeutet worden ist, wahrscheinlich mit einer noch schwächeren Lösung (etwa 0,5 Prozent) arbeiten kann, während das Glückaufsalz den betriebstechnischen Vorteil bietet, daß es heiß angewendet wird, wodurch die Fäulniskeime zerstört werden, und daß infolge seiner starken Beimengungen von Kochsalz Stoffverluste nicht so stark wie bei dem teuren Basilit ins Gewicht fallen. Dagegen sprechen die jetzigen hohen Frachtkosten wieder zugunsten des Basilits. Gegen die Verwendung des Teeröls sind die bereits erwähnten ungünstigen Nebenwirkungen anzuführen.

Die Ansicht des Ausschusses läßt sich dahin zusammenfassen, daß heute die Imprägnierungskosten bei zweckentsprechender Verwendung imprägnierten Holzes im Vergleich zu den Ersparnissen, die damit erzielt werden können, verchwindend gering sind, und daß dem Imprägnieren bei den außerordentlich stark gestiegenen Löhnen und Holzpreisen eine erhebliche Bedeutung für den Bergbau beizumessen ist, so daß es sich empfiehlt, die Grubenverhältnisse erneut darauf hin zu prüfen, an welchen Stellen und in welchem Umfange imprägniertes Holz zweckmäßig Verwendung findet. Jedoch muß diese Prüfung sehr sorgfältig erfolgen, da, wie bei den vorstehend behandelten Versuchen festgestellt worden ist, Strecken, für die imprägniertes Holz in Frage kommt, nicht allzu häufig sind, denn in zahlreichen Fällen ist die Betriebsdauer der Strecken an sich zu kurz, oder die Hölzer werden vor der Zeit durch Gebirgsdruck zerstört. Endlich ist festzustellen, ob die für einen gegebenen Verwendungsbereich benötigten imprägnierten Holzmengen so groß sind, daß sich der Bau einer eigenen Imprägnierungsanlage lohnt, oder ob es sich mit Rücksicht auf die Geringfügigkeit des Verbrauches mehr empfiehlt, das fertig imprägnierte Holz trotz der höheren Kosten zu beziehen.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß die Frage, ob für den Steinkohlenbergbau die Grubenholzimprägnierung zu empfehlen ist, nicht grundsätzlich bejahend oder verneinend entschieden werden kann. Der Ausschuß hat vielmehr der Lösung seiner Aufgabe nach der Richtung hin gerecht zu werden gesucht, daß er die Aufmerksamkeit der Betriebsverwaltungen auf eine eingehende Prüfung der Imprägnierungsfrage hingelenkt und die für ein wirtschaftliches Ergebnis erforderlichen Vorbedingungen gekennzeichnet hat. -s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 320994, Kl. 8h, vom 15. Februar 1914. Albert Steinhaus, Berlin, Verfahren zum Hinterlegen einer Linoleummasse mit einer Gewebebahn. Man hat versucht, Walz-, Preß- und Streicherzeugnisse, deren Träger ein Unterleggewebe ist, dadurch homogen zu gestalten, daß ein möglichst leichtes Unterlagsgewebe zur Anwendung kam. Da dieses aber nicht genügend widerstandsfähig war, wurde noch ein zweites Gewebe benutzt. Das untere Gewebe wurde nach dem Belegen des oberen mit Masse und dem Durchgang durch den Kalander wieder abgezogen und aufgerollt. Nach einem anderen Verfahren wird auf das Grundgewebe eine Kettfadenlage ohne Schuß zur Verstärkung aufgebracht. Beide Verfahren haben sich nicht bewährt, da die Hilfsgewebe meist nicht ein zweites Mal benutzbar sind, da sie verdehnt und verletzt sind. Nach dem neuen Verfahren soll eine Art Doppelgewebe durch leichte Verklebung von zwei weitmaschigen Geweben hergestellt werden. Die Gewebe werden leicht verklebt und durch Walzen zusammengepreßt. Dieses einheitliche Gewebe wird auf einer Seite mit Linoleummasse belegt. Nach dem Austritt der bewalzten Masse aus dem Kalander wird die untere Gewebeschicht abgelöst und für sich aufgerollt. Man hat bei diesem Verfahren nur drei Rollen gegen vier bei dem eingangs beschriebenen. Die abgezogene Bahn wird für einen folgenden Arbeitsgang selbst als Unterlage benutzt. Schr.

D. R. P. Nr. 337886, Kl. 8h, vom 25. Januar 1918. Albert Stanger, Schweighausen, Els. Verfahren zur Herstellung eines staubdichten Gewebes. Das Gewebe soll durch Verfilzung von Geweben mit Holzstoff oder Zellulose staubdicht gemacht werden. Wenn die Faserstoffe nicht vollständig verfilzt werden, bilden sie einen rauhen Ueberzug, welcher beim Gebrauch leicht abgeschert wird. Die Fäserchen müssen mit ihren Enden in das Gewebe hineingesteckt werden, sonst aber lang auf dem Gewebe liegen. Man benutzt nach dem neuen Verfahren das Langsieb der Papiermaschine, indem die von oben auf die Gewebebahn fließende Papierstoffmasse unmittelbar beim Ablaufen gestaut und das Maschensieb an dieser Stelle in eine senkrechte Zitterbewegung versetzt wird. Bei der senkrechten Schwingbewegung stürzt das Wasser durch das Gewebe hindurch und reißt hierbei die Fasern senkrecht in das Gewebe hinein. Bei der Weiterführung des Gewebes werden dann die Fasern längs über das Gewebe gelegt und beim Uebergang über einen Saugkasten innig verfilzt. Schr.

D. R. P. Nr. 338198, Kl. 8h, vom 27. März 1920. Joseph Foltzer, Riedekon b. Uster (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Man hat bereits vorgeschlagen, Kunstleder aus Fasermaterial herzustellen, indem das Fasermaterial mit einer Bindemasse gemischt wird und der homogene Brei durch eine formgebende, schlitzförmige Oeffnung ausgepreßt oder gegossen wird. Oder man hat dichte Faserschichten einer Schlagmaschine oder Wattekrempel mit Bindemasse imprägniert, gepreßt und getrocknet. Das erste Produkt ist nicht geschmeidig genug, um als Ledererersatz Verwendung zu finden, und ist auch nicht genügend fest. Das zweite Produkt ist nicht homogen und teilt sich leicht in Schichten. Nach dem neuen Verfahren werden zwischen dünne Faserfließlagen eine Bindemasse sowie weichmachende und hygroskopische Produkte aufgetragen, wobei alle Fasern von der Bindemasse berührt werden. Hierbei wird auch eine Verfilzung der Fasern der einzelnen Faserfließe und der Fasern mit der Bindemasse durch ein Gebläse vorgenommen. Zweckmäßig läßt man ein oder mehrere Faserfließe auf eine endlose Fläche auflaufen und imprägniert und bindet die in dünner Schicht fein und gleichmäßig verteilten Fasern durch Aufwalzen oder Aufspritzen einer Bindemasse, als auch von weichmachenden und hygroskopischen Produkten. Das Verfahren gestattet die Herstellung dicker Kunstleder-Erzeugnisse, die sehr geschmeidig sind. Schr.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 335153 vom 3. März 1916. Nitritfabrik Aktiengesellschaft in Cöpenick bei Berlin. Verfahren zur Herstellung von Pyrogallol. Das bisher durch Erhitzen von Gallussäure auf 200° gewonnene Rohpyrogallol enthält große Mengen von Nebenprodukten. Man erhält in guter Ausbeute Pyrogallol, wenn man Gerbstoffe oder Gallussäure mit nur so großen Mengen von Metalloxyden, -karbonaten usw., wie sie zur Absättigung der Wasserstoffatome der Karboxylgruppen und zwar zweckmäßig nicht nur der bereits vorhandenen, sondern auch der durch Hydrolyse der Gerbstoffe aus den vorhandenen Karbonylgruppen entstehenden erforderlich sind, in Lösungen oder Suspensionen auf höhere Temperatur, vorzugsweise über 160° erhitzt. Fr.

D. R. P. Nr. 305182 vom 5. März 1916. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Azetaldehyd neben Essigsäure aus Azetylen. Bei der Herstellung von Azetaldehyd aus Azetylen mit Hilfe saurer Lösungen oder Suspensionen von Quecksilbersalzen tritt nach einiger Zeit durch Reduktion der Quecksilbersalze ein Erlahmen der katalytischen Wirkung ein und die Reaktion stockt. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man gleichzeitig oder abwechselnd mit dem Azetylen einen Sauerstoff- oder Luftstrom



durch die Reaktionsflüssigkeit leitet, wobei auf ein Aequivalent Quecksilbersulfat mindestens ein Aequivalent Schwefelsäure zur Anwendung kommt. Hierbei erfolgt zugleich teilweise eine Oxydation des Azetaldehyds zu Essigsäure. Fr.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 334761 vom 25. Juli 1919. Peter Friesenhahn in Berlin-Grunewald. Verfahren zur Herstellung flüssiger Trockenstoffe (Sikkative) und Bindemittel für Lacke und Anstrichfarben. Zur Herstellung flüssiger Trockenstoffe, sogenannter flüssiger Sikkative, die sowohl bei der Firnisbereitung wie auch zum Beschleunigen des Trockenprozesses bei der Herstellung von Lacken und Anstrichfarben Verwendung finden, werden Metallresinate oder Linoleate in Terpentinöl oder Benzin zur Lösung gebracht. Es hat zwar nicht an Versuchen gefehlt, das nur vom Ausland erhältliche Terpentinöl und das überaus feuergefährliche Benzin durch die als Terpentinölersatz bekannten Benzolhomologen zu ersetzen. Aber auch diese stehen im Hinblick auf ihre Feuergefährlichkeit dem Benzin nur wenig nach und außerdem haften diesen Surrogaten eine Reihe anderer Mängel an, die sie für den gedachten Zweck wenig oder gar nicht geeignet machen. Es wurde nun die technisch wichtige Beobachtung gemacht, daß sich die verhältnismäßig leicht herzustellenden hydrierten Phenole, wie die Zyklohexanole und vorteilhafter noch ihre Ester, wie beispielsweise das Zyklohexanolformiat, und ferner das Zyklohexanon und seine Homologen, für sich allein oder in Gemischen, gegebenenfalls unter Zusatz anderer flüchtiger Lösungsmittel, in ganz besonders hervorragender Weise für den vorliegenden Zweck eignen, da sie bei verhältnismäßig geringer Feuergefährlichkeit ein hohes Lösungsvermögen für alle Metallresinate oder Linoleate besitzen und ohne Rückstandsbildung genügend schnell verdunsten. Insonderheit leisten die Auflösungen der harzsauren Verbindungen des Aluminiums, Zinns, Zinks, Mangans, Kobalts u. dgl. in Zyklohexanolformiat als flüssige Sikkative bei der Herstellung von Firnis, als Zusatz zu halbtrockenen Oelen, fertigen Anstrichfarben u. dgl. gute Dienste. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 335359 vom 11. November 1913. Verein für chemische Industrie in Mainz in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestern. Zur Azetylierung der Zellulose behandelte man sie unter Bedingungen, die jede Formveränderung ausschlossen, oder man ließ das Azetylierungsgemisch so lange auf Zellulose einwirken. bis Lösung eingetreten war. Es wurde nun gefunden, daß man mit Hilfe schwach wirkender Katalysatoren oder Gemischen von solchen zu völlig azetylierten Zellulosen gelangen kann, welche sich durch die Viskosität ihrer Lösungen sowie andere Löslichkeitseigenschaften auszeichnen, wenn man die Azetylierung ohne Zusatz die Auflösung verhindernder Verdünnungsmittel bei Temperaturen unter 20° derart durchführt, daß eine Verflüssigung des Reaktionsgemisches nicht eintritt, da die hierbei entstehenden Zellulosederivate in Eisessig oder den Flüssigkeitsgemischen, welche nach der Veresterung verblieben sind, bei den genannten Temperaturen im Gegensatz zu den bereits bekannten Esterformen unlöslich sind, obwohl die ursprüngliche Faserform der Zellulose verschwunden ist. Die Reaktionsprodukte bilden nach vollständig abgelaufenem Azetylierungsprozeß unverflüssigte, feste, sehr elastische Gallerten, welche sich selbst in sehr großem Ueberschuß von kaltem Eisessig nicht auflösen. Sie lösen sich in Phenolen, Chlorkohlenwasserstoffen. Zur Ueberführung in andere Löslichkeitsstufen erhitzt man beispielsweise die Lösung in Tetrachloräthan mit Wasser unter Zusatz von hydrolytisch wirkenden Mitteln. Die so hergestellten Zelluloseazetate liefern Filme und Fäden von bisher unbekannter Festigkeit, Wasserbeständigkeit und Knickfestigkeit. Fr.

Brit. Patent Nr. 1111 vom Jahre 1914 vom 15. Januar 1914. Philip Schidrowitz und Harold Albert Goldsbrough in Chancery Lane, London. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmassen. Man erhält poröse, schwammartige Kautschukmassen, wenn man Kautschukmilch mit einer beim Erhitzen oder unter Zusatz von Säuren gasentwickelnden Substanz, wie Ammoniumkarbonat, und fein verteilten Schwefel vermischt, unter Rühren mit Essigsäure koaguliert, und dann vulkanisiert. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die Kautschukmilch mit Alkalipolysulfiden vermischt, dann allmählich unter Rühren mit Essigsäure versetzt und vulkanisiert. Fr.

Brit. Patent Nr. 3402 vom Jahre 1915 vom 23. Oktober 1914. George William Beldam in Ealing, Middlesex, und Albert Uriah Benjamin Ryall in Brentford, Middlesex. Verfahren zur Herstellung von kautschukhaltigen Gegenständen. Das bei der Automobilreifenherstellung abfallende, mit nicht vulkanisiertem Kautschuk imprägnierte Gewebe wird zerkleinert, bis es eine homogene Masse bildet, gepreßt und unter Druck vulkanisiert. Die Massen können zur Herstellung von Fußbodenbelag, Fußmatten usw. dienen. Fr.

Brit. Patent Nr. 8138/1914. Thomas Jefferson Hadley in Winnipeg (Kanada). Isoliermasse für elektrische Leitungen. Man mischt Kohlenteer (8 Gallonen), Kerosin (2 Gallonen) mit Portlandzement (2 Gallonen) und gibt japanisches Trockenmittel (Japandrier), (1 Gallone) hinzu. K.

Brit. Patent Nr. 16096 vom Jahre 1914 vom 6. Juli 1914. The Dunlop Rubber Company Limited in London und Emil Mosinger in Hanau. Verfahren zum Koagulieren von Kautschukmilch. Man versetzt die Kautschukmilch unter Rühren mit einer Lösung von Aluminiumchlorid, Wismutchlorid oder Zinkchlorid oder einer Mischung dieser Salze. Fr.

Brit. Patent Nr. 21524 vom Jahre 1914 vom 26. Oktober 1914. Viktor Ottorepetz in Graz. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Man löst beispielsweise 150 g Schwefel in 1000 g eines pflanzlichen fetten Oeles, wie Leinöl, bei ungefähr 130—150°. Die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit läßt man in verdünnte Salpetersäure einlaufen und erhitzt unter Rühren auf dem Wasserbade, bis die Masse gelb geworden ist. Schließlich wird ein Produkt gewaschen und getrocknet. Fr.

Brit. Patent Nr. 24680 vom Jahre 1914 vom 28. Dezember 1914. Samuel Milne in Edinburgh. Verfahren zum Behandeln von Kautschukmilch. Die Kautschukmilch wird unter Zusatz eines Konservierungsmittels im Vakuum nur so weit eingedampft, daß eine Koagulation des Kautschuks nicht eintritt, so daß der Latex im Wasser löslich bleibt. Das erhaltene Produkt kann ohne Zersetzung aufbewahrt und verschickt werden. Fr.

Brit. Patent Nr. 4289/1915. Peter Ford & Sons, Limited und Harry Ford in Fauld (Staffordshire). Verfahren zur Herstellung einer Masse und Formung derselben zu Gegenständen wie Gefäßen, Lichtreflektoren usw. Man mischt Stücke von Alabaster oder Gips mit Zelluloid oder einem ähnlichen Bindemittel, das Zelluloid enthält, bringt die Masse in Formen und läßt sie darin fest werden. K.

Brit. Patent Nr. 4414/1915. Arthur Studer in Neuchâtel, Schweiz. Verfahren zur Herstellung eines plastischen Straßenüberzugsmaterials. Man mischt in der Hitze Bitumen von guter Qualität (Trinidad), pulverisierten Steinasphalt, Hochofenschlackensand, schmilzt das Gemisch und setzt Gasteer zu. Hierauf kocht man das Ganze innig zusammen und setzt der heißen Masse Steinbrocken zu. Bei Gebrauch wird es auf die zu überziehende Straße aufgebracht. K.

Brit. Patent Nr. 5359/1915. Dr. Friedr. Raschig in Ludwigshafen a. Rh. und Suberit-Fabrik, Ges. m. beschr. Haftung in Mannheim. Verfahren zur Herstellung von homogenen, elastischen und leichten, korkähnlichen Gegenständen. Korkkörner werden mit einem Bindemittel überzogen, in Formen gepreßt und unter Vakuum erhitzt. K.

Brit. Patent Nr. 8004/1915. Helon Brooks Mac Farland in Chicago. Verfahren zur Herstellung von Isoliermaterial. Seepflanzen werden in einer alkalischen Lösung gekocht, die lösliche Substanz dadurch entfernt und der faserige Rückstand wird durch Behandeln mit einer Säure in eine gummiartige Masse übergeführt, die mit pflanzlichen Fasern von Gewächsen der gleichen Art gemischt wird. K.

Brit. Patent Nr. 8815/1915. James Chester Woodley in Pelham Manor, New York. Verfahren zur Herstellung faseriger Massen. Man unterwirft faseriges Material und ein Bindemittel in halbfestem Zustand einer mechanischen Behandlung. K.

Brit. Patent Nr. 10049/1915. Dr. Amandus Bartels in Harburg a. d. Elbe. Verfahren zur Herstellung hornähnlicher Massen aus Kasein. Man bringt leicht angefeuchtetes, gekörntes Kasein in eine eine zylindrische Druckkammer aufweisende Presse, preßt es unter hohem Druck zusammen und alsdann in eine Knetkammer, die heizbar ist. K.

Technische Notizen.

Feuerfestes Holz. Holz ist eines unserer wichtigsten und verbreitetsten Baustoffe und die jahrzehntelang fortgesetzten Bemühungen, die Widerstandsfähigkeit gegen Temperatur- und Feuchtigkeitseinwirkung durch schützende Imprägnierung zu steigern, haben in letzterer Zeit bemerkenswerte Fortschritte gemacht. Das am weitesten verbreitete Imprägnierverfahren mittels Mineralsalz, das Kyanisieren, ist neuerdings durch Verwendung verschiedener kombinierter Lösungen merklich verbessert worden. Ebenso sind neuerdings mechanische Hilfsmittel, welche die Imprägnierflüssigkeit in tiefere Faserschichten tragen und so die Konservierung aller Holzarten ermöglichen, mit Erfolg angewendet worden.

Die praktische Verwendung des Holzes wird sich aber noch auffallend steigern lassen, wenn die Hilfsmittel zur Erhöhung der feuerschützenden Wirkung verbessert werden. Die Bemühungen, brandsicheres Holz herzustellen, werden in Amerika seit etwa 25 Jahren mit reichlichen Hilfsmitteln fortgesetzt. Auch in England, wo man über die amerikanischen Fortschritte meist sehr gut unterrichtet war, sind in den letzten Jahren zahlreiche Zusammenstellungen der verschiedensten Chemikalien und ebensoviel Anwendungsverfahren erprobt worden. Vor Kurzem hat ein englischer Ingenieur Holz unter hydraulischem Druck mit Antipyrin behandelt und es auf diese Weise gegen die Wirkung des Feuers fast unempfindlich gemacht. Die Einzelheiten des Verfahrens sind zur Zeit noch das Geheimnis einer englischen Gesellschaft, die die Erfindung praktisch ausnutzt. Im Allgemeinen ist jedoch bekannt, daß aus dem Holze alle Luft- und Feuchtigkeit, die sich zwischen den Fasern befindet, ausgetrieben wird, worauf dann das Holz unter starkem hydraulischen Druck mit der Antipyrinlösung imprägniert wird. An die Stelle der ausgetriebenen Luft tritt nunmehr die salzhaltige Lösung. Schließlich wird

das Holz getrocknet, wodurch die Antipyrinlösung die Form ganz kleiner Kristalle annimmt. Kommt dann das Holz mit Feuer in Berührung, so dehnen sich diese Kristalle aus und bilden um das Holz eine glasartige Hülle. Durch diese kann der Sauerstoff der Luft nicht dringen und das Holz ist vollkommen unentflammbar. In England beginnt die Erfindung anscheinend schnell größere Anwendung zu finden, da große Eisenbahngesellschaften, das Kriegsministerium, und verschiedene andere Körperschaften schon bedeutende Bestellungen auf das imprägnierte Holz gemacht haben, nachdem dieses bei praktischen Versuchen alle Erwartungen befriedigt hatte.

Bisher war Antipyrin hauptsächlich als Medikament im Handel, es bildet farb- und geruchlose Kristalle von etwas bitterem Geschmack. Der Schmelzpunkt liegt bei 113°, es löst sich in weniger als ein Teil Wasser in gleichen Teilen Alkohol und Chlorophorm dagegen erst in 50 Teilen Aether, es verhält sich wie eine Base und bildet mit Säuren durch direkte Anlagerung Salze. Durch die für die Benützung als Medikament erforderliche Aufbereitung war der Preis dieses Präparates verhältnismäßig hoch. Blücher verzeichnet in seiner neuesten Zusammenstellung das Kilo Antipyrin mit 29,75 Mk. und Antipyrinsalizyl mit 19,50 Mk., aber für technische Zwecke ist die fraktionierte Aufbereitung entbehrlich und es kann auch ein bedeutend billigeres Produkt erzielt werden. M.

Metallflächen mit festhaftendem Glasüberzuge. Um Metallflächen mit einem festhaftenden Glasüberzuge zu versehen, schmilzt man ein Gemenge von 20 Teilen wasserfreier Soda, 12 Teilen Borsäure und 25 Teilen Flintglasscherben und gießt die Schmelze auf eine kalte Steinplatte, so erhält man das zum Uebergießen notwendige Material. Nach dem Erkalten wird nämlich diese Masse gepulvert und mit Wasserglas von 30 Bé vermischt. Mit dieser Mischung bestreicht man das zu glasierende Metall und erhitzt dann in einem Muffel- oder anderen Ofen, bis es geschmolzen ist. Der Ueberzug haftet gut an den Metallen und gibt diesen eine emaildekorähnliche Beschaffenheit. Karl Micksch.

Kitt für Galalith. Galalith ist ein zelluloidähnliches Produkt, welches durch Einwirkung von Formaldehyd auf Kasein erzeugt wird. In dem sehr langsamen Trockenprozeß der Fabrikation und der vollständigen Durchtränkung erlangt die gelblichweiße, durchscheinende Masse hornartige Zähigkeit. Galalith hat hohes Isoliervermögen und dem Zelluloid gegenüber den Vorzug, nicht brennbar zu sein. Obwohl es sich in ganz dünnen Blättern nicht erzeugen läßt, ist die Verwendung ziemlich vielseitig. Ein Uebelstand war die erschwerte Zusammensetzung der Verbindungsstellen bei Isolierungen. Die verschiedensten Klebstoffe waren weder zur Verbindung der Masse noch dieser mit anderen Stoffen geeignet. Ein wirksames Klebmittel ist neuerdings zusammengestellt worden. 10 Teile Kaseinpulver, 4 Teile Schellack und 8 Teile Borax werden trocken gemischt und bis zum Gebrauch in Glasflaschen aufbewahrt. Vor der Verwendung übergießt man die Mischung mit heißem Wasser, läßt sie bis zum Aufquellen des Kaseins stehen, gießt das überschüssige Wasser ab und rührt die Klebmasse gut durch. Die zu verbindenden Teile werden etwas vorgewärmt unter geringen Druck gesetzt. M.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

39a, 20. O. 11472. Hans Obrist, Olten, Schweiz. Kammschneidemaschine. 17. II. 20.

8k, 1. B. 90644. Byk-Guldenwerke Chemische Fabrik A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung von abwaschbarer Wäsche und anderen Stoffen. 29. VIII. 19.

8k, 2. A. 33445. A. S. Seeriet, Bleicherei, Filiale Arbon, Arbon, Schweiz. Verfahren zur Veredelung von Baumwollgeweben. 17. V. 20.

8k, 3. F. 43970. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zur wasserabstoßenden Imprägnierung von Faserstoffen. 13. XII. 18.

8m, 2. C. 26078. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von baumwollenen oder anderen pflanzlichen Effektfäden. 3. IV. 16.

8n, 1. F. 44972. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Verfahren zum Drucken von Pigmenten auf Textilgeweben mit Azetylzellulose als Fixierungsmittel. 25. VII. 19.

39a, 10. St. 31156. W. T. Glover & Co. Ltd., Manchester, Engl. Strangpresse für Gummi oder ähnliche Massen. 29. IV. 18. Großbritannien und Irland 30. IV. 17.

12a, 2. W. 49154. G. A. Krause & Co., Akt.-Ges., München. Verfahren und Vorrichtung zum Zerstäuben und Ausbreiten von Flüssigkeiten bei Verdampfungsverfahren. 31. III. 17.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

Anzeigenschluss
jeweils 10. bezw. 25. des Monats.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin). Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

Herausgegeben von Dr. Richard Escales, (München)

2. Oktoberheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.25 f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26. | **11. Jahrg. Nr. 20**

INHALT:

Die Erzeugung irisierender Farbwirkungen (Interferenzerscheinungen) zur Herstellung von Perlmutternachahmungen.

Friedrich J. G. Villforth.

Die Erzeugung irisierender Effekte, wie sie in der Natur die Schalen der Perlmuscheln und besonders die der Seeohrschnecke aufweisen (Perlmutter), ist Gegenstand vielfacher Versuche geworden, deren Erfolge allerdings nicht immer der aufgewendeten Mühe entsprechen. Die schönen, im Farbenspiel des Regenbogens schillernden Erscheinungen lassen sich außer auf Glas, Metall, Papier usw. vor allem auch auf Gelatine erhalten, die in diesem veredelten Zustande den verschiedensten gewerblichen Zwecken zugeführt wird (bes. Flitter und Aehnliches für Modeartikel).

Die Patentliteratur gibt ein deutliches Bild von der vielseitigen Verschiedenheit jener Versuche zur Irisierung speziell von Gelatine. Aber wie gesagt können heute nur einige wenige dieser Versuche Anspruch darauf erheben, in der Praxis nutzbringend angewendet zu werden.

Das Hervorbringen des sog. Iriseffektes beruht auf einem physikalisch-chemischen Vorgang, dessen Grundlage die Interferenzerscheinungen bilden. Allerdings gibt es ein Verfahren, das aber in der Praxis kaum in größerem Maßstabe durchgeführt wird, und bei dem die Chemie insofern ganz ausgeschaltet ist, als man von vornherein mit einem fertigen, bereits irisierenden Naturprodukt arbeitet, nämlich mit Fischschuppen (von Weißfischen), in Gestalt der sog. Perlenessenz. Hierauf bezieht sich das Patent des französischen Erfinders M. Heusch (Frz. Pat. 268519 v. 7. 7. 97), der die Fischschuppen mit flüssiger Zelluloidmasse mischt und daraus einen Kunststoff erhält, der als Perlmutternachahmung in beliebiger Weise verarbeitet werden kann, so z. B. zur Herstellung künstlicher Perlen usw.

Die wissenschaftliche Definition der letzten Endes auch bei den Fischschuppen vorhandenen und hier durch die Natur gebildeten Interferenzerscheinungen gründet sich auf die Tatsache, daß zwei Wellensysteme (Wasserwellen, akustische, optische Wellen usw.) sich durch Interferenz gegenseitig verstärken oder aufheben können, je nachdem sie mit gleichen oder entgegengesetzten Schwingungsphasen zusammentreffen. Interferenz ist also das Ergebnis der Zusammenwirkung mehrerer Wellenbewegungen.

In dem hier zu behandelnden Falle dreht es sich natürlich um optische Interferenz. Diese ist die gemeinsame physikalische Grundlage für alle Verfahren, durch die einem der oben erwähnten Materialien das schillernde Farbenspiel des Regenbogens gegeben werden soll. Im Falle der Gelatine, die neben Papier, welches aber in diesem Zusammenhang meist auch gelatiniert wird, in erster Linie für die Perlmutternachahmung in Frage kommt, sind zur Erzeugung der Interferenzerscheinungen mehrere Arten von Verfahren zu unterscheiden, die in rein chemischer Hinsicht grundsätzlich voneinander abweichen.

Die eine Art ist durch chemische Umsetzungen innerhalb oder an der Oberfläche der Gelatine gekennzeichnet, während die anderen Arten die erstrebten Effekte unter Vermittelung einer besonderen metallischen Zwischenschicht (Isolierschicht) hervorzurufen suchen, wobei die die Interferenz herbeiführende Schicht chemisch oder mechanisch auf die Oberfläche der Gelatine (durch Aufstreichen oder Tauchen) gebracht wird. Endgültig wird aber in allen Fällen die Interferenz durch eine oder mehrere Lackschichten, und zwar meist durch Kollodium erzeugt oder verstärkt.

I. Iriseffekte (Interferenzerscheinungen) infolge chemischer Umsetzungen.

Es soll zunächst die erste Art betrachtet werden, die ihre zurzeit höchste Vollkommenheit in dem Verfahren nach Lecocq und in dem nach Heusch-Paisseau erreicht hat. — Es muß an dieser Stelle betont werden, daß die Irisierungsprobleme besondere Beachtung in Frankreich gefunden haben, — eine Beachtung, die dazu führte, daß die französischen Erfinder (Lecocq, Heusch, Paisseau, Poussolle usw.) auch die besten Erfolge aufzuweisen haben. Ein Vergleich der



in der Patentliteratur angeführten Verfahren mit den in der Praxis erfolgreich ausgeübten beweist, daß die französischen Erfindungen, um „Gelatine irisierend zu machen", zurzeit obenan stehen.

Die hauptsächlichen Verfahren zur Irisierung von Gelatine innerhalb der Masse oder an ihrer Oberfläche durch chemische Umsetzungen beruhen auf Vorgängen, deren Chemie nichts anderes darstellt als die bekannte Halogenreaktion mit Silbernitrat. Hierhin gehört auch eine andere chemische Umsetzung, hervorgerufen durch Einwirkung von Thalliumsalzen auf Chininverbindungen, worüber weiter unten noch zu sprechen sein wird.

Die Halogensilber-Reaktion erlaubt natürlich insofern eine Anzahl von Variationen, als die verschiedenen löslichen Halogensalze Verwendung finden können. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß durchaus nicht alle von diesen Halogensalzen eine gleich schöne Farbenwirkung ermöglichen, und es darf wohl gesagt werden, daß Bromammonium den Vorzug vor den ihm verwandten Salzen verdient.

Poussolle gibt in seiner Patentschrift (D. R. P. 126675/22i v. 5. 2. 1901) an, daß Bromkalium, Chlorammonium usw. als Ersatz für Bromammonium benützt werden können, ebenso wie Quecksilbersalze an Stelle von Silbernitrat in Frage kommen, sofern sie geeignet sind, unlösliche Halogenverbindungen zu bilden. Aber der Einfluß selbst so nahe verwandter Chemikalien wie Bromammonium, Chlorammonium, Bromkalium usw. auf den Ton der Interferenzfarben ist ziemlich verschieden, denn diese sind sehr empfindlich. Ebenso wie durch die Konzentration kann man durch die Wahl der einschlägigen Substanzen Nuancen mit oft recht beträchtlichen Unterschieden erzielen.

Die Technik, nach der Gelatinefolien überhaupt hergestellt werden, schreibt gleichzeitig die Ausführung der Halogenreaktion mit Silbernitrat vor: Diese geschieht in der Weise, daß Glasplatten zunächst in eine ca. 35%ige Gelatinelösung getaucht werden, die einen gewissen geringen Prozentsatz von Bromammonium enthält, und zwar ca. 3—5 g auf 100 g trockene Gelatine (vgl. A. Lecocq D.R.P. 361562 v. 18. 6. 1906 und A. Poussolle D.R.P. 126675 v. 5. 2. 1901). Nach dem Trocknen dieses „Vorgusses" wird durch Tauchen der Glasplatte in umgekehrter Richtung (um die durch das Abfließen bedingten Stärkeunterschiede der Gelatineschicht zwischen oben und unten zu beseitigen), der „Ueberguß" erzeugt, und zwar natürlich in einer wieder 35%igen Gelatinelösung, die aber diesmal Silbernitrat enthält (ca. 2 g auf 1 Liter Flüssigkeit nach den oben zitierten Patenten). Während die Folien durch das erstmalige Tauchen (Vorguß mit Bromammonium) keine sichtbare Veränderung erfahren, treten nach dem Trocknen des Uebergusses (mit Silbernitrat) sofort die schillernden Regenbogenfarben auf, — eine Erscheinung, die haltbarer und durch erhöhten Glanz wirkungsvoller gemacht werden kann, wenn man die irisierenden Folien mit einer äußerst dünnen Schicht von Kollodium überzieht.

Diese Irisierung mit Bromammonium und Silbernitrat kommt dadurch zustande (Poussolle loc. cit.), daß in den Gelatineblättern eine außerordentlich geringe Menge eines unlöslichen Silbersalzes (in diesem Falle Bromsilber), erzeugt wird, das wegen seiner höchst feinen Verteilung opalisiert und irisiert, welche letztere Eigenschaft durch die darüber liegende Kollodiumschicht besonders zur Geltung kommt. Es wurde schon weiter oben Kollodium, bezw. irgend ein anderer geeigneter Lack erwähnt, indem gesagt wurde, daß in allen Fällen zur Irisierung von Gelatine usw. die Interferenzerscheinungen durch eine Lackschicht verstärkt, wenn nicht überhaupt erzeugt werden, ohne Rücksicht auf die sonstige chemische oder mechanische Vorbereitung der betr. Unterlagen.

Es sollen nun gleich an dieser Stelle einige Bemerkungen über das Wesen der hier verwendeten Kollodiumlösungen folgen, die im allgemeinen bei allen Verfahren gleichartig sind. Diese Kollodiumlösungen sind sehr stark verdünnt, (sie enthalten ca. 1% Kollodiumwolle), so daß die aufgetragene Lackschicht in einem unmeßbar dünnen Häutchen besteht. Nur dadurch können die Interferenzfarben entstehen, die durch eine stärkere Schicht vernichtet würden. Die Lösungen werden in der üblichen Weise mit Aether-Alkohol hergestellt, aber ein mehr oder weniger großer Zusatz von Amylazetat ruft einen sehr wirkungsvollen Hochglanz hervor: die Farbtöne selbst werden hierdurch kaum beeinflußt. Dies geschieht mehr durch die Konzentration; je verdünnter die Lösung ist, desto mehr herrschen hellblaue und gelbliche Nuancen vor, die zunehmende Konzentration läßt diese dann in sehr schöne volle Irisfarben übergehen, bei denen Rot und Blaugrün vorherrschen.

Bei einer noch höheren Viskosität der Kollodiumlösung werden die Farben matter und unscheinbarer, bis sie bei einem gewissen Grenzwert ganz verschwinden.

Von nicht geringem Einfluß auf die zu erzeugenden Farbtöne ist übrigens auch die Technik des Tauchens in die Kollodiumlösung. Es ist Grundsatz, daß in einer verdünnteren Lösung schneller getaucht werden muß als in einer konzentrierteren. Das erklärt sich einfach daher, daß durch schnelleres Tauchen die Kollodiumlösung langsamer abfließt und daher mehr von ihr auf der Unterlage haften bleibt, als durch langsames Tauchen; man kann also sozusagen die gleichen Effekte mit verschieden viskosen Lösungen (innerhalb der oben gezogenen Grenzen) durch die Art des Tauchens erhalten. Allgemein gültige Vorschriften lassen sich hierfür nicht geben, da die Praxis ihre Bestimmungen von Fall zu Fall trifft.

Um die irisierenden Erzeugnisse, bezw. die irisierende Schicht haltbarer zu machen, arbeitet ein Verfahren nach E. Heusch und J. Paisseau (D.R.P. 383830 v. 22. 7. 14 und 73551 v. 4. 3. 14) mit einer Lackschutzschicht über der die Interferenzerscheinungen herbeiführenden Lack- bezw. Kollodiumschicht. Diese Erfinder erwähnen, daß die irisierende Schicht durch äußere Einflüsse mit der Zeit ihres Farbenspieles beraubt wird*) und dagegen durch einen hinreichend dicken Ueberzug geschützt werden muß. Zur Herstellung dieser Schutzschicht verwenden sie Zelluloseverbindungen, die einerseits natürlich wasserundurchlässig, andererseits aber auch in einem Lösungsmittel löslich sind, das auf die irisierende Ueberzugsschicht keine Einwirkung ausübt.

Infolge dieser beiden Eigenschaften der Deckschicht behalten die irisierend gemachten Gebilde den Perlmutterglanz dauernd bei und werden gleichzeitig auch gegen die äußeren Einflüsse besonders von Feuchtigkeit widerstandsfähig gemacht.

Wenn also z. B. der irisierende Ueberzug mit Hilfe einer Lösung von Nitrozellulose in Aether-Alkohol, Amylazetat, Azeton usw. (Kollodium) hergestellt ist, wird zur Herstellung der Schutzschicht beispielsweise eine Lösung von Azetylzellulose in Chlorkohlenstoff verwendet, welches Lösungsmittel die Nitrozellulose nicht angreift. Umgekehrt kann eine den Perlmutterglanz erzeugende Azetylzelluloselösung durch einen Nitrozelluloselack geschützt werden. Die Erfinder fügen noch hinzu, daß der schützende Ueberzug aus

*) Eine ähnliche Beobachtung läßt sich auch bei echten Perlen machen, die besonders im direkten Sonnenlicht einen großen Teil ihres eigenartigen Glanzes und ihrer Farben verlieren.



einer einzigen dicken Schicht oder aus mehreren dünnen Schichten bestehen kann, die entweder aus demselben Ueberzugsmittel oder aus verschiedenen gebildet werden kann. Durch das Aufbringen solcher Schutzschichten erhalten die irisierenden Folien usw. jedenfalls einen besonderen, sehr vorteilhaften Glanz, der sie wie „lackiert" aussehen läßt.

Ein Beweis für die Empfindlichkeit der Interferenzfarben ist dadurch gegeben, daß ihre Nuancen, abgesehen von der Konzentration der Kollodiumlösungen, auch durch Zusatz gewisser Chemikalien beeinflußt werden. So gibt z. B. S. Hahn (D.R.P. 84669/22 v. 29. 4. 94) an, daß die Brillanz und Farbfolge der erzeugten Interferenzerscheinungen durch angemessene Zugabe bestimmter Ingredienzien verändert werden kann, so z. B. durch einen Zusatz von ca. 25% Schwefelkohlenstoff. Ebenso beeinflußt die Zugabe von Benzin graduell das Farbenspiel der Iris. Aber wie schon oben vom Amylazetat gesagt wurde, sind diese Nuancierungen für die Praxis kaum von ausschlaggebender Bedeutung.

Das beschriebene Verfahren zur Irisierung von Gelatine durch die Halogenreaktion mit Silbernitrat hat den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß Herstellung und Irisierung der Gelatinefolien in einem und demselben Arbeitsgange erfolgen, wozu dann noch das Ueberziehen mit der Kollodiumschicht kommt. (Verfahren nach A. Poussolle loc. cit.) In der Praxis ist es aber vor allem der Kostenpunkt, der dieses Verfahren etwas abzuändern zwingt. Die besonderen Eigenschaften des Silbernitrat verlangen natürlich bei dem Verfahren nach Poussolle ein Arbeiten mit destilliertem Wasser, da gewöhnliches Wasser, das immer einen mehr oder weniger großen Gehalt von Halogenverbindungen besitzt, zumindest eine allzu starke, störende Opaleszenz, wenn nicht gar einen dunkel werdenden Niederschlag von Halogensilber herbeiführen würde.

Dieser dunkle Niederschlag kann in anderer Form überhaupt bei den Verfahren, die Silbernitrat verwenden, störend wirken, wenn eine zu große Menge davon gebraucht wird, da sich dann die fertigen Folien leicht durch die bekannte photochemische Reaktion dunkel färben. Ein leichter Braunstich, den diese Verfahren wohl stets im Gefolge haben, beeinträchtigt aber nicht nur nicht die Iriswirkung, sondern ruft eine Art Glühen hervor, besonders auf ausgestanzten und dadurch fazettierten Flittern, wie man es bei gut geschliffenen Diamanten beobachtet. —

(Schluß folgt.)

Ueber die Absorption flüchtiger Stoffe in Kresol.

Von C. Weißenberger.
(Technische Hochschule Wien.)

(Schluß.)

Die Wichtigkeit des Benzols und seiner Homologen als Ausgangsprodukte für viele chemische Verbindungen, als Betriebsstoff, als Lösungsmittel usw. hat sich im Krieg besonders geltend gemacht. Die Bedeutung der vollständigen Entfernung dieser Stoffe aus den Industriegasen wird sinnfällig, wenn man bedenkt, daß z. B. Frankreich pro Jahr allein in den Gasfabriken durch Waschung des Gases zirka 30 000 Tonnen Benzol gewinnen kann, wobei durch Entnahme der flüchtigen Kohlenwasserstoffe der Heizwert des Gases nur um 7% gedrückt wird. Dieses Benzol hat in Gasform, wie es im Leuchtgas enthalten ist, einen Wert von etwa 2 000 000.— frs., weil es dem Volumen nach als Leuchtgas bezahlt wird. Im flüssigen Zustand beträgt sein Wert hingegen ungefähr 30 000 000.— frs. Diese bedeutende Wertsteigerung macht den Prozeß auch wirtschaftlich interessant, ganz abgesehen von der volkswirtschaftlichen Bedeutung, welche einer 50%igen Vermehrung der Ausbeute an einem so wichtigen industriellen Rohstoff zukommt.

Die Waschöle, welche man bisher verwendet hat, nehmen nicht mehr als 2—3% Benzol auf, man braucht daher für 1 m^3 Gas, das 20 g Benzol enthält, 0,7 — 1 l Waschöl, bei einem Gehalt von 40 g 1,3 — 2 l. Die Temperatur muß unter 25° gehalten werden, da sonst die Absorption unbefriedigend wird. Dabei ist es aber, wie vielfache Erfahrung gezeigt hat, nicht genügend, die Temperatur des Absorptionsmittels unter der angegebenen Höhe zu erhalten, man muß auch den ankommenden Gasstrom soweit abkühlen, um eine zufriedenstellende Ausbeute zu erhalten. Diese Tatsache erklärt sich aus dem kurzen Kontakt, welchen die Gase mit dem Lösungsmittel haben, aus der Wärmetönung, welche der Kondensation des im Gas enthaltenen Wasserdampfes entspricht und der Lösungswärme, Umstände, die den Wärmeausgleich zwischen Flüssigkeit und Gas beeinträchtigen und die Ursache sind, daß sich das Gleichgewicht für die Temperatur des Gases und nicht die der Flüssigkeit einstellt. Es bleiben daher bei der Gaswäsche mit Hilfe von Steinkohlenteerölen gewöhnlich mehr als 25% der flüchtigen Kohlenwasserstoffe im Gas und gehen verloren. Die Verwendung von Kresol ändert die Verhältnisse insoferne, als nur mehr Additionsverbindungen und keine Lösungen entstehen; infolgedessen sind die vorgenannten Einflüsse von untergeordneter Bedeutung für den Absorptionsprozeß und der Vorgang vollzieht sich ohne Rücksicht auf die Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse im Gase sehr vollkommen. Kresol nimmt im praktischen Betrieb bei einer Kühlwassertemperatur von 15° bis 10% Benzol auf und ergibt im Durchschnitt eine Ausbeute von 88% der vorhandenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe, was außerdem wegen des geringen Volumens der Waschflüssigkeit eine Ersparnis an Dampf, Kühlwasser und motorischer Kraft bedeutet.

Ebenso wie Schweröl muß Kresol alle 3—4 Monate aufgefrischt werden, was mit einem Verlust von etwa 20% verbunden ist. $^2/_3$ davon entfallen auf die Anhäufung von Verunreinigungen im Kresol, die aus den gewaschenen Gasen stammen, $^1/_3$ auf den Angriff des warmen Kresols auf das Schmiedeeisen und den Guß. Die Verunreinigungen und die harzartigen Metallverbindungen bilden einen Schlamm, der beim Reinigen der Behälter entfernt werden und durch neues Kresol ersetzt werden muß. Die geringen Verluste, welche durch den abgehenden Gasstrom verursacht werden, können durch Vorlage einer Sodalösung gänzlich verhindert werden, da sich Kresolnatrium bildet, das für Desinfektionszwecke Verwendung findet.

Die erste Einrichtung zur Gewinnung des Benzols aus Kokereigasen mit Hilfe von Kresol ist von der Bergwerksgesellschaft von Carmaux in Betrieb genommen worden. 2 Batterien zu je 60 Öfen liefern ein Gas mit etwa 28 g Benzol pro Kubikmeter. Berthelot[1]) gibt für die Gestehungs- und Betriebskosten einer solchen Anlage, welche in 24 Stunden 500 t Steinkohle verarbeitet, folgende Aufstellung:

Apparate für Gaswaschung und kontinuierliche Rektifikation (ohne Baukosten)	700 000.— frs.
Tägliche Betriebsunkosten	1 700.— „

[1]) Chimie et Industrie 3, 717 (1920).



Da insgesamt täglich rund 4000 kg flüchtiger Kohlenwasserstoffe in Form von Vorlauf, Benzol, Toluol und Homologen gewonnen werden, entfallen pro kg 0.425 frs. Die Kalkulation ergibt:

Wert der rückgewonnenen Produkte (durchschnittlich zu 2.— frs. pro kg gerechnet)	8 000.— frs.
Davon ab Betriebsunkosten	1 700.— „
Überschuß	6 300.— frs.

d. h., die Anlage ist in 111 Tagen amortisiert.

In gleicher Weise wie in der Kokerei und in der Gasfabrikation kann das Verfahren auf die Erdöldestillation, die Wäscherei der Naturgase und alle jene Industrien Anwendung finden, wo flüchtige Kohlenwasserstoffe verarbeitet werden, wie z. B. die Extrak-Gefäßen enthaltenen Gases bei Tag und Nacht bewirken, wenn die Gefäße nicht dicht abgeschlossen sind, einen Verlust an Lösungsmitteldämpfen. Wenn man bedenkt, wie hoch die Beträge an Dämpfen sind, die im Zustande der Sättigung bei den Tagestemperaturen im Sommer in einem Kubikmeter eines Gases enthalten sein können, gewinnt man eine Vorstellung von dem Umfang der Verluste. Erfahrungsgemäß betragen sie im Mittel 8%. Die Rentabilitätsverhältnisse einer Anlage zur Rückgewinnung von Benzindämpfen, welche beim Verladen von Benzin in Schiffe in einer großen Hafenstadt verloren gehen, stellen sich nach Brégeat wie folgt:

Täglicher Verlust 4600 kg Benzin.

Kosten der Apparate	330 000.— frs.
Nebenauslagen	190 000.— „
	520 000.— frs.
Betriebskosten pro Tag 1420.— frs.	
Kalkulation: Amortisation 10%	52 000.— frs.
Betriebsauslagen im Jahr	426 000.— „
	478 000.— frs.
Dagegen Wert des gewonnenen Benzins (1.50)	2 070 000.— „
Überschuß	1 592 000.— frs.

Die Anlage hat demnach in etwa 4 Monaten die gesamten Kosten hereingebracht.

Ein besonderes Augenmerk wird man der Gewinnung jener kostbaren flüchtigen Stoffe zuwenden müssen, welche bei der Tieftemperaturverkokung der Kohle nach Fischer entstehen. Dieses Verfahren, das der chemischen Industrie eine Quelle neuer Rohstoffe zu geben imstande ist, liefert auch eine beträchtliche Menge von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, die, in den gasförmigen Produkten gelöst, mit diesen die Apparate verlassen. Die rationelle Ausnützung der Kohle als Rohstoffquelle verlangt auch die vollständige Zurückhaltung dieser Stoffe. Ebenso werden sich aus den Abgasen der Braunkohlenschwelerei, der Torf- und Schieferdestillation und ähnlicher Zersetzungsprozesse wertvolle Produkte festhalten lassen, die man bis jetzt unausgenützt entweichen lassen mußte.

Die bei der Verkohlung des Holzes entweichenden Gase enthalten bekanntlich nicht unbeträchtliche Mengen von Methylalkohol und Azeton, abgesehen von den höheren Ketonen und den teerigen Bestandteilen, welche ebenfalls industrielle Verwertung finden. Diese Gase werden mit Wasser gewaschen. Trotzdem nun sowohl der Alkohol als auch der Keton in reinem Zustand mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind, lassen sie sich aus den Abgasen der Holzdestillation nur schwierig mit Wasser aufnehmen, da diese Gase auch andere, mit Wasser nicht mischbare Stoffe mitführen, welche die Auflösung behindern. In dem Maße, als die letzteren mechanisch niedergeschlagen werden, lösen sich erstere auf. Man weiß, wie beträchtlich die Wassermengen sind, welche aufgewendet werden müssen, um einen größeren Bruchteil der flüchtigen Stoffe zurückzuhalten. Man erhält auf 1 m³ Holz ungefähr 6 l Methylalkohol und z. gegen 4 l durch direkte Kondensation, gegen 2 l, d. h. etwa $^1/_3$, durch gründliche Waschung, der abstreichenden Gase. Tatsächlich enthalten die Gase um 50% tion von Fettstoffen mit Benzin, die Reinigung von Geweben mit Benzin, die Kautschukindustrie usw. Hiebei soll auch darauf hingewiesen werden, wie groß die Verluste an flüchtigen Lösungsmitteln in jenen Betrieben sind, wo solche Stoffe umgefüllt und gelagert werden. Der Transport dieser Stoffe geschieht gewöhnlich mit komprimierten inerten Gasen. Anfänglich sind die zu füllenden Gefäße leer und der Einlauf der Flüssigkeit ist gleichzeitig von dem Austritt des entsprechenden, gleich großen, mit dem flüchtigen Stoff gesättigten Gasvolumens begleitet. Sättigung ist in diesem Gasvolumen immer vorhanden, da die Entleerung von Lagergefäßen aus verschiedenen Gründen bekanntlich niemals vollständig ist und in den Gefäßen stets eine gewisse Menge der Flüssigkeit zurückbleibt. Jede Bewegung der Flüssigkeit hat somit einen Verlust zur Folge. Selbst die Ausdehnungsunterschiede des in den mehr Methylalkohol, der gleichzeitig mit den übrigen leichtflüchtigen Verbindungen, wie Methylazetat, im Gase bleibt. Es ergeben sich hierbei große Wassermengen, die nur schwach angereichert sind, z. B. auf 0,5%, anderseits gehen die leichten Öle, die in Wasser unlöslich sind, zum großen Teil durch. Die erhaltene dünne Lösung muß nun zur Gewinnung der Produkte einer Destillation unterworfen werden. In Anbetracht des großen Flüssigkeitsvolumens, das erwärmt werden muß, ergibt sich bei einer relativ geringen Ausbeute an flüchtigen Stoffen ein großer Dampfverbrauch. Zudem müssen die Destillate wiederholt fraktioniert werden. Kresol ist nun nicht nur ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für die Nebenprodukte und Begleitsubstanzen, es geht auch mit den Hauptanteilen, nämlich mit Azeton und Methylalkohol ziemlich beständige Additionsverbindungen ein. Es vermag daher die Abgase vollständig von allen mitgeführten flüchtigen Stoffen zu befreien und sich bis zu 30% seines Eigengewichtes mit den absorbierten Produkten zu beladen. Man braucht also sehr wenig Absorptionsflüssigkeit. Wenn man nun in Erwägung zieht, daß die spezifische Wärme des Kresols nur halb so groß ist, wie die des Wassers und daß man der hohen Aufnahmsfähigkeit des Kresols wegen nur ein vielfach kleineres Volumen zu erwärmen braucht, ergibt sich von selbst die Wärmeökonomie und damit die wirtschaftliche Überlegenheit des Kresolverfahrens. Dabei ist nicht in Betracht gezogen, daß die Destillate aus Kresol infolge des Auftretens der Additionsverbindungen viel schärfer getrennt werden können und in konzentriertem Zustand anfallen, während anderseits die Ausbeute an Methylalkohol beträchtlich steigt.

Eine Quelle bedeutender Verluste an flüchtigen Stoffen ist die Industrie der Fette und Öle. Man hat bekanntlich schon vor dem Kriege die alten Verfahren der Kalt- und Warmpressung durch die Extraktion der fetthältigen Samen mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder ähnlichen Lösungsmitteln ergänzt. Während nun damals die Abgänge an Lösungsmitteln nicht so sehr ins Gewicht fielen, bildet die Frage der Lösungsmittelverluste heute vielfach eine Lebensfrage für diese Industrie. Mariller[2]) berichtet von einer Pflanzenfettfabrik in Marseille, welche seit Jahren die Extraktion der Samen mit Petroläther und Schwefelkohlenstoff durchführte. Die Fabrik mußte wegen der damit verbundenen Lösungsmittelverluste den Betrieb der Extraktionsanlage einstellen und sich mit der Pressung begnügen,

[2]) Technique Moderne, 12, September 1920.

welche naturgemäß keine vollständige Gewinnung des Öles zuließ. Ein Ölverlust von 10% war jedoch weniger schwer zu ertragen als der Verlust an Lösungsmitteln bei vollständiger Gewinnung des Pflanzenfettes.

Auch in der Gährungsindustrie ergeben sich Verluste an flüchtigen Stoffen. Die Verluste treten nicht nur durch Verdunstung an der Oberfläche der Gärbottiche ein, sondern entstehen besonders dadurch, daß sich in der Maische selbst Gasblasen bilden, die mit dem flüchtigen Stoff gesättigt sind und ihn, aus der Flüssigkeit austretend, mit sich führen. Man hat dem Umstand dadurch Rechnung zu tragen versucht, daß man die Gase der Gärräume in irgend einer Weise aufgefangen und mit Wasser gewaschen hat. Aus den im Vorhergehenden mehrfach erörterten Gründen hat sich hierbei in keinem Fall eine befriedigende Ausbeute und gewöhnlich auch kein rationeller Betrieb ergeben. Die schwere und strenge Besteuerung der Spiritusindustrie hat dazu geführt, daß trotz dieser ungünstigen Verhältnisse immer wieder Versuche gemacht wurden, eine möglichst weitgehende Zurückhaltung des Alkohols durchzuführen. Die Ergebnisse schwanken je nach der angewandten Apparatur und den Betriebsverhältnissen zwischen 0.14% und 1.22% der insgesamt vorhandenen Alkoholmenge. Dies entspricht, wenn man die obere Grenze in Rechnung zieht, etwa dem dritten Teil des tatsächlichen Verlustes. Müller[3]) berichtet über Versuche bei Anwendung hölzerner Deckel auf den Gärbottichen, bei denen es ihm gelang, 0,14 % des Alkohols zurückzuhalten, Fauth[4]) erhält aus Bottichen von 30 hl Inhalt mit Hilfe einer Wasservorlage von 50 l 0.56% Alkohol. Eine Fabrik in Zelle verwendet eine Waschkolonne und kommt dadurch auf 1.22%. Die Aufnahme in Schwefelsäure hat sich nicht bewährt, da einerseits der Gehalt der Gase des Gasraumes nur gering ist, 5 g im Kubikmeter, anderseits die warme Luft viel Wasserdampf mitführt, der die Säure rasch verdünnt und ihr die Aufnahmsfähigkeit nimmt. Aus Luft mit 15 g Alkohol pro m^3 wurden mit Schwefelsäure nur 40% zurückerhalten, bei geringeren Gehalten steigt die Ausbeute nicht über 20%. Marilla[5]) berechnet, daß sich aus 100 kg Sacharose 49.20 kg CO_2 entwickeln, daß also 100 l Alkohol einer Produktion von 33.67 m_3 CO_2 entsprechen. Aus der Tension des Alkohols in verdünnten Lösungen läßt sich auf diesem Wege errechnen, daß die Verluste in einer Maische von 10^0 etwa 1% betragen. Dieser Wert erhöht sich im praktischen Betriebe deshalb, weil die aufsprudelnden Gasblasen mechanisch Alkohol mitreißen.

[3]) Spirit. Ind. 8 (1911).
[4]) Spirit. Ind. 6 (1911).
[5]) Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 37, 412 (1920).

Kresol vermag nun auch aus verdünnten Dampf-Gasgemischen die flüchtigen Stoffe sehr vollkommen zu entfernen. Man braucht daher nicht mit Deckeln oder Abzugsschläuchen über den Gärbottich zu arbeiten, welche die Manipulation behindern und die Überwachung des Prozesses erschweren. Die Gärbottiche bleiben offen, man ventiliert bloß die Gärräume und führt die Luft durch einen Kresolwäscher. Hier macht auch die Wärme der Gase nichts aus, da Kresol mit Alkohol eine Additionsverbindung eingeht, die gegen mäßige Erhitzung beständig ist.

In der Würze bleibt eine gewisse Menge CO_2 enthalten. Außerdem enthält die vergorene Flüssigkeit eine Reihe anderer Gase und leichtflüchtiger Verbindungen, die sämtlich bei der Destillation entbunden werden. Wenn sie die Destillationskolonne passieren, reichern sie sich mit Alkoholdampf an und tragen ihn mit sich fort. Die unkondensierbaren Gase der Kolonnen sollten daher ebenfalls einer Kresolwaschung unterworfen werden.

Wie im Vorstehenden gezeigt wurde, vermögen mangelhafte Einrichtungen zur Rückgewinnung flüchtiger Stoffe die Errungenschaften moderner Technik zu bedrohen, sie können einen Rückfall in unrationelle, verlassene Arbeitsweisen verursachen und schädigen die Volkswirtschaft. Die flüchtigen Stoffe sollen für die Industrie nicht mehr bedeuten als maschinelle Hilfsmittel, die einem natürlichen Verschleiß unterliegen, nicht aber Verbrauchsstoffe darstellen. Das Entwicklungsziel der Industrie hat demnach dahin zu gehen, die Rückgewinnung so vollkommen auszubauen, als es der jeweilige Stand der technischen Kenntnisse nur zuläßt. Manches Land wird sich durch richtige Vorsorgen der angegebenen Art von dem Bedürfnis nach Einfuhr von Lösungsmitteln und anderen damit zusammenhängenden Stoffen freimachen können und dadurch wirtschaftliche Vorteile erreichen, manche Industrie wird ausbreitungsfähig werden, und billiger erzeugen können, manchem Mangel an Rohstoffen wird abgeholfen werden.

Referate.

Dr. A. Splittgerber, Dessau, **Leinöl und Leinölfirnis und ihre Beurteilung auf Grund der mechanisch-chemischen Analyse.** (Selbstbericht über einen in der „Seife" [Wien][1]) erschienenen ausführlichen Aufsatz mit gleicher Ueberschrift.) Das für unser wirtschaftliches und technisches Leben so außerordentlich wertvolle Leinöl, an dem Deutschland selbst Mangel leidet, wird durch Entölung der Leinsaat gewonnen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung, insbesondere hinsichtlich des hochgeschätzten Oelgehaltes, je nach der Herkunft aus Japan, China, Indien, Persien, Türkei, Rußland, Baltenland, Marokko, Argentinien, Nordamerika ziemlichen Schwankungen unterworfen sind. Eine Unterscheidung der Herkunft der rohen Saat ist daher schon wichtig und wird ermöglicht durch die Bestimmung der vorhandenen Beischlüsse, insbesondere der sogenannten Charakterunkrautsamen nach P. Filter[2]).

Das aus der Leinsaat gewonnene Oel hat etwa folgende mittlere Zusammensetzung: Unverseifbares 0,5—1,5 Prozent, gesättigte Fettsäuren 8—9 Prozent, Oelsäure 15—20 Prozent, Linolsäure 25 bis 35 Prozent, Linolensäure 38—45 Prozent, Glyzerinrest 4—5 Prozent. Von den festen Fettsäuren sind nachgewiesen Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure, wahrscheinlich sämtlich mit den flüssigen Fettsäuren zu gemischten Glyzeriden vereinigt; isoliert wurden z. B. mit Hilfe eines besonderen Verfahrens Linoleopalmitostearin

$$C_3H_5\left\langle\begin{array}{l} OC\,OC_{17}H_{31} \\ OC\,OC_{15}H_{31} \\ OC\,OC_{17}H_{35} \end{array}\right.$$

(reine Kristalle vom Schmelzpunkt 33—34° C), Dioleostearin und Linoleodistearin sowie Oleolinoleopalmitin

$$C_3H_5\left\langle\begin{array}{l} OC\,OC_{17}H_{33} \\ OC\,OC_{17}H_{31} \\ OC\,OC_{15}H_{31} \end{array}\right.$$

Da aber die Ausbeute an diesen gemischten Triglyzeriden nur etwa 0,5 Prozent des Oeles betrug, während 9 bis 10 Prozent gesättigte Fettsäuren vorhanden sind, so muß angenommen werden, daß der Rest als Glyzeride von sehr niedrigem Schmelzpunkt vorhanden ist.

Die Beurteilung und Wertbestimmung der Leinöle gründet sich auf physikalische und chemische Konstanten:

Die vom deutschen Arzneibuch (5. Ausgabe) für das spezifische Gewicht verlangten Grenzzahlen 0,930—0,940 sind gegenüber den in der Praxis sicher beobachteten Werten zwischen 0,9223—0,94 etwas zu eng gefaßt.

Bei Angabe der Werte für die Jodzahlen sollte stets das benutzte Verfahren angegeben werden. Die Methode von Wijs gibt nämlich erfahrungsgemäß die höheren Werte, so daß bei Anwendung der Wijsschen Lösung eine unter 180 liegende Jodzahl stets verdächtig ist; die Wijsschen Zahlen bewegen sich zwischen 180—205; ähnliche Werte gibt auch die in den Vereinigten Staaten gebräuchliche Methode von Hanus.

Die vom deutschen Arzneibuch angenommene Methode von Hübl rechnet mit den Zahlen 168—176; jedoch sind nach diesem Verfahren auch schon echte Leinöle mit Jodzahlen bis zu 150 herunter gefunden worden.

[1]) 1921, 6, 436, 461—462, 498—499, 534, 571—572, 604, 634 bis 635, 665—666, 699—700.
[2]) „Die Herkunftsermittelung der Leinsaaten des Handels". Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. 1919, 93, 221—246.

Für die Verseifungszahl setzt das Arzneibuch die mit der Praxis übereinstimmenden Werte 187—195 fest.

Eine für die Beurteilung von Leinöl sehr wichtige Zahl ist die Hexabromidzahl, da durch sie der Gehalt an Linolensäure, dem für den Trocknungsprozeß wertvollsten Bestandteil des Leinöles ermittelt wird. Dafür gelten folgende Werte: La Plata-Oel 51,66, indisches 50,50, baltisches 57,96, holländisches 51,73. Von den gefundenen Zahlen sind 4 Prozent für die zulässigen Verunreinigungen der Leinsaat mit Kruziferensaat abzuziehen. Wichtig ist der Befund, daß die Werte für baltische Oele die anderen weit übertreffen. Von den zum Vergleich herangezogenen Oelen ergaben Mohnöl 0, Holzöl 0, Perillaöl 64, Okumiöl 61, Rüböl 6, Sojaöl 7.

Das Unverseifbare des Leinöls liegt stets unter 2 Prozent; abweichende Werte sind meist zwanglos auf äußere Zufälligkeiten zurückzuführen.

Das Lichtbrechungsvermögen (Refraktion) des Leinöls ist ebenfalls je nach Ursprung ziemlichen Schwankungen unterworfen. Ungünstig für Vergleiche ist hier die Verschiedenheit in der Wahl der Temperatur durch die einzelnen Autoren. Zusammenfassend seien folgende Refraktionen für echte Ware angegeben:

Grad Celsius	Refraktometergrade im Butterrefraktometer	Brechungsindex
15	87 —102	1,4825—1,4872
25	78 — 88	1,4775—1,4826
40	72,5— 74,5	1,4731—1,4751

Demgegenüber haben die meisten fetten flüssigen Oele 53—66° Refraktion entsprechend einem Brechungsindex von 1,4613—1,4698 bei 40° C.

Die Trockenzeit des rohen Leinöls übersteigt meist drei bis vier Tage nicht, wenn man einen Tropfen Oel auf einer Glasplatte von 5×10 cm Fläche verreibt.

Zur quantitativen Bestimmung des Trocknungsvermögens können die Methoden von Livache, Liversege und Elsdon sowie Hawley benutzt werden, die alle auf der Feststellung eines konstanten Verhältnisses zwischen dem Sauerstoffaufnahmevermögen (Gewichtserhöhung) und der Jodzahl beruhen.

Wasser und Schmutz (Schleimstoffe, die sich durch Stehenlassen bei 0° C abscheiden und darauf durch Filtrieren über Fullererde entfernen lassen) sollen in einem guten Leinöl höchstens in Spuren vorhanden sein.

Der Aschengehalt roher Leinöle erreicht meist nur 0,3 Prozent.

Eine den Wert 6 übersteigende Säurezahl soll im allgemeinen nicht vorkommen; saures Oel kann die Verwendung basischer Farben erschweren oder gar ausschließen und auf das gestrichene Material schädlich einwirken.

Die Bestimmung der Viskosität von Leinöl hat praktisch geringe Bedeutung, dagegen sind die Farbreaktionen unter Umständen wichtig, weil in den für Weißlacke verwendeten Leinölen oftmals eine Verunreinigung enthalten ist, die entweder Sesamöl ist oder sesamölhaltige Eigenschaften zeigt und später nach dem Aufbringen auf Holz mit dem Furfurol des Holzes unter Bildung einer Rosafärbung reagieren soll. Durch Verwendung bestimmter Verdünnungsmittel kommt diese Verfärbung noch stärker zum Vorschein. Im übrigen ist die Ursache dieser Verfärbung noch nicht ganz klar.

Sehr zuverlässig für reines, unbehandeltes Leinöl ist nach meinen Erfahrungen die schon von Benedikt angegebene Grünfärbung beim Verreiben von Phosphorsäure.

Indem nun noch ausdrücklich auf die auffallende Aehnlichkeit zwischen Leinöl und gewissen Lebertransorten in Jodzahl, Brechungszahl, Verseifungszahl und Gehalt an unverseifbarer Substanz, deren Unterscheidung nach R. Thomson und H. Dunlop nur durch das bedeutend höhere spezifische Gewicht des Leinöls möglich ist, hingewiesen wird, verlassen wir die Besprechung des Leinöls und gehen über zu den oxydierten Leinölen und Leinölfirnissen.

Setzt man ein rohes Leinöl in dünner Schicht der Luft aus, so trocknet es, wie der bekannte Trocknungsversuch zeigt, zu einer elastischen Haut aus und nimmt unter Gewichtserhöhung bis zu 25 Prozent Sauerstoff auf; gleichzeitig steigen Säurezahl und Viskosität, während die Jodzahl zurückgeht. Eine vollständige Oxydation ist durch Luftzutritt aber nicht zu erreichen. Das „Abkleben" der Schicht tritt schon bei etwa 12 Prozent Sauerstoffaufnahme ein; durch die weiterhin noch erfolgende Sauerstoffaufnahme (bis zu 25 Prozent) wird von einer Seite das Rissigwerden alter Oelgemälde zu erklären versucht. Die an der Luft getrocknete Schicht soll aus einer festen, alkalilöslichen Verbindung, dem Linoxin und einer ätherlöslichen Verbindung bestehen.

Erhitzt man Leinöl auf 100° C, so wird es gegen Bakterienzersetzung immun und steril, weshalb es sich dann sehr gut zur Herstellung von basischen, blei- oder zinkoxydhaltigen Pigmentfarben eignet; erforderlich hierbei ist besonders gute Filtration solcher erhitzten Oele zur Befreiung von Schwebestoffen.

Durch vielstündiges Erhitzen auf 200—300° C wird das Leinöl verdickt und polymerisiert und erlangt raschere Trockenfähigkeit. Gleichzeitig bilden sich infolge von Zersetzungsvorgängen erhebliche Mengen freier Fettsäuren, die eine Gelatinierung des Oeles verhindern. Werden diese Säuren, die den Säuregrad z. B. bei 30stündigem Erhitzen auf 260° bis auf 8 steigern, entfernt, so gelatiniert das Oel sofort und wird dann unbrauchbar. Bei weiterer Steigerung der Temperatur fällt die Säurezahl wieder. Im einzelnen kann man Polymerisation beim Erhitzen ohne Luftzutritt, Oxydation und Katalyse beim Einblasen von Luft unterscheiden.

Aber nicht nur durch Sauerstoffaufnahme (Einblasen von Luft) oder Erhitzen, sondern auch durch Kochen mit Metalloxyden (Blei, Mangan, Kobalt) oder anorganischen und organischen Metallsalzen oder durch Behandlung mit ultraviolettem Licht oder mit Chemikalien (Sikkativen) erlangt das Leinöl die Fähigkeit zu besonders raschem Trocknen.

Auf diese Weise entstehen die sogeannten Leinölfirnisse, also Leinöle mit besonders gutem Trocknungsvermögen.

Die im Handel und in der Technik gebräuchlichen Bezeichnungen der verschiedenen Arten von Firnissen geben immer noch zu großen Verwirrungen Anlaß; es wäre daher zu wünschen, daß die Vorschläge zur einheitlichen Benennung der Firnisse von P. Mühle und W. Farion größere Beachtung fänden. Die Vorschläge besagen:

Firnis oder Normalfirnis oder geblasener Firnis bildet eine Auflösung von Trockenstoffen oder Sikkativen in Leinöl bezw. sonstigen trocknenden Oelen, wobei die Herstellung 150° nicht übersteigt. Trockenstoffe oder Sikkative sind Verbindungen bekannter Zusammensetzung, die befähigt sind, die Trockenzeit trocknender Oele abzukürzen.

Bei gekochten Firnissen ist die Erhitzung auf mindestens 200° C getrieben worden.

Geblasener gekochter Firnis ist ein Firnis, bei dessen Herstellung neben der erforderlichen Erhitzung Luft eingeblasen wurde.

Sikkativiertes trocknendes Oel ist ein trocknendes Oel, dem bis zu 5 Prozent fertiges Sikkativ zugesetzt worden ist.

Anstrichfirnis ist ein sikkativhaltiges Leinöl, das in höchstens 24 Stunden völlig trocknet.

Lithographische Firnisse, Standöle, Dicköle sind durch Erhitzen unter Luftabschluß verdickte, polymerisierte Leinöle.

Zu den Sikkativen zählen Metallsalze, Metalloxyde, Harze (Resinate), Terpentinöl, Holzöl u. dgl. Für einen guten Sikkativ sind folgende Bedingungen aufgestellt worden:

1. Leichte und völlige Löslichkeit in Leinöl, Terpentinöl oder Benzin in der Kälte oder beim Erhitzen bis 140° C.
2. 2—4 Prozent Sikkativ müssen als Zusatz genügen, um einen Lack in 12—15 Stunden zum guten Trocknen zu bringen.
3. Die Farbe soll möglichst hell sein.
4. Die mit dem Sikkativ hergestellten Lacke dürfen mit Mineralfarben nicht verdicken und müssen wasserbeständig sein.
5. Die Lösung eines Sikkativs in Terpentinöl oder Benzin muß auf einer Glasplatte ausgebreitet in 1/4 Stunde zu einer nicht klebenden Schicht eintrocknen.

In jedem Fall ist ein polymerisiertes (gekochtes) Leinöl als Farbträger beständiger als ein nur oxydiertes (geblasenes). Ein nur oxydiertes Oel kann nach längerer Zeit unter Bildung flüssiger, säureähnlicher Verbindungen zersetzt werden; diese können, wenn die Farbe z. B. Bleiweiß enthält, neutralisiert sein, wodurch der Anstrich mehr oder weniger spröde wird. Besteht die Farbe dagegen nur aus indifferenten Basen, wie Chinaclay, Baryt, Eisenoxyd, schwarzem Farbstoff usw., so wird der Anstrich klebrig und kann durch Seife leicht entfernt werden.

Interessant ist die Mitteilung von Meister, daß die gegenüber den La Plata-Oelen bedeutend dunkleren baltischen Leinöle die helleren Firnisse geben. Aehnlich wie beim Leinöl findet man auch beim Firnis Trübstoffe. Solche Firnistrübungen, meist bestehend aus Resinaten von Blei, Mangan, Zink, Magnesia, Tonerde oder Kalk, lassen sich vielfach auf folgende Ursachen zurückführen:

1. Mangelhafte Lösung des Trockenstoffes.
2. Uebermaß an Trockenstoff, wodurch der bei der Herstellung in der Wärme klare Firnis beim Lagern in der Kälte sich trübt.
3. Chemische Umsetzungen der Komponenten untereinander unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes.

Wie macht sich nun die Verarbeitung des Leinöls zu Firnis durch etwaige Aenderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften bemerkbar?

Als selbstverständlich wird wohl die infolge der Verdickung eintretende Erhöhung des spezifischen Gewichtes erscheinen, für welches ich Werte von 0,931—0,963 bei 15° gefunden habe. Die Werte für die Jodzahl sinken im Firnis unter Umständen beträchtlich gegenüber dem ungekochten Leinöl; jedoch niemals weder in polymerisierten noch in oxydierten Leinölen, auf einen zu vernachlässigenden Wert. Wahrscheinlich ist sterische Behinderung der Umstand, der die vollständige Aufnahme von Sauerstoff durch die ungesättigten Gruppen nicht eintreten läßt. Mit Rücksicht auf die großen Schwierigkeiten, die sich bei der Bestimmung der Jodzahl in erhitzten Leinölen ergeben, empfiehlt sich die Anwendung möglichst geringer Einwagen, etwa 0,2—0,1 g.

Die Hexabromidzahl wird durch die Verarbeitung des Leinöls zu Firnis unter Umständen bis auf 0 heruntergedrückt.

Das Lichtbrechungsvermögen nimmt durch Zufuhr von Sauerstoff oder durch Polymerisation zu; jedoch kann auch ein Zusatz von Harz, Harzöl, Holzöl oder Mineralöl zum Leinöl die Ursache für eine Steigerung der Refraktion sein; ich selbst fand bei 25° Brechungszahlen bis zu 93,0 entsprechend D 1,4857.

Das Trockenvermögen eines guten Firnisses ist derart, daß er nach spätestens 24 Stunden klebfrei, nach weiteren 24 Stunden



vollkommen trocken ist. Wichtig ist die Anstellung dieses Versuches bei gleichmäßiger Temperatur (15—20° C), da eine niedrigere Temperatur das Trocknen beträchtlich verzögern kann. Die angegebenen Trocknungsgrenzen sind schon außerordentlich weit gesteckt, wenn man bedenkt, daß auch ein beträchtlicher Zusatz von nicht trocknenden Oelen z. B. bis zu 25 Prozent Leindotteröl, Maisöl, Mineralöl u. dgl. zu gut trocknendem Leinölfirnis die Trockenfähigkeit nicht übermäßig verringert.

Der Aschengehalt von Leinölfirnis ist natürlich meist höher als derjenige des Leinöls, nach meinen Beobachtungen bis zu 0,47 Prozent; die Asche enthält je nach Art des Firnis Blei, Mangan und Bor, Kobalt u. dgl.

Die Bestimmung der Zähflüssigkeit (Viskosität) von Firnis ist manchmal von Wert, wenn es sich darum handelt, einen Firnis rasch mit einem als Muster dienenden zu vergleichen. Als Ersatz für die immerhin umständliche und viel Material erfordernde, aus der Mineralöluntersuchung bekannte Methode von Engler geben E. Valenta[3]), H. C. Siegfried de Whalley[4]), M. Y. Seaton, E. J. Probeck und G. B. Sawjer[5]) einfachere Verfahren an, auf die hier verwiesen sei.

Die bei reinem Leinöl sehr zuverlässige Grünfärbung beim Verreiben mit Phosphorsäure macht bei Leinölfirnis einer schmutzigbraunen, nicht charakteristischen Verfärbung Platz, wie ich durch Versuche mit einigen aus reinem Leinöl, das die Grünfärbung gab, hergestellten Blei- bezw. Manganfirnissen fesstellte.

Die Verwendung von Resinaten (Harzen) bei der Herstellung von Firnis (Kaltfirnisse) halte ich in Uebereinstimmung mit H. Gill[6]) und Wolf[7]) nicht für vorteilhaft, da die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse das Adhäsionsvermögen und die Härte scheinbar vermindert werden.

Unter Berücksichtigung der angeführten Tatsachen und Erfahrungen habe ich vor einigen Jahren einer Behörde folgende Lieferungsbedingungen für Leinölfirnis vorgeschlagen:

„Der Firnis muß aus reinem Leinöl unter Verwendung von Bleiglätte, Mennigen oder Manganborat durch Kochen hergestellt, gut abgelagert und derart klar sein, daß sich nach 3×24 stündigem Stehen noch keine meßbaren Abscheidungen am Boden erkennen lassen. In dünner Schicht auf einer Glasplatte von 5×10 cm Fläche aufgestrichen, muß der Firnis spätestens innerhalb 24 Stunden klebfrei und nach weiteren 24 Stunden vollkommen getrocknet sein, ohne an Glanz und Elastizität verloren zu haben oder rissig zu werden. Auf kaltem Wege hergestellter Firnis darf nicht geliefert werden."

Für mechanische und chemische Untersuchung der Firnisse genügen im allgemeinen die Anstellung der Trockenprobe, Beobachtung eines etwaigen Bodensatzes, qualitative Prüfung auf unverseifbare Oele und Harz, Bestimmung der Asche mit Prüfung auf Metalle, Ermittelung der Refraktion, des spezifischen Gewichtes und nötigenfalls der Jod- und Verseifungszahl.

---

[3]) Chem. Ztg. 1906, **30**, 583; Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1907, **13**, 222.

[4]) Analyst 1919, **44**, 288—289; Chemisches Zentralblatt 1919, IV, 1006.

[5]) Journ. Ind. Eng. Chem. 1917, **9**, 35—40; Zeitschrift für angew. Chem. 1918, **31**, II, 446.

[6]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1906, **28**, 1723—1728; Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1907, **13**, 723.

[7]) Farbenzeitung 1920, **25**, 673; Chemische Industrie (Wien) 1920, **2**, 64.

Patent-Bericht.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

Brit. Patent Nr. 14728 (1920). Grubenholz-Imprägnierungsgesellschaft, G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zum Imprägnieren und damit Konservieren von Holz. Bei der Behandlung von Holz mit einer wässerigen Lösung eines Dinitrophenols mit oder ohne Zusatz eines anorganischen Salzes oder eines Gemisches einer Dinitrophenollösung mit einem solchen Salz setzt man der Imprägnierlösuug ein Alkalichromat, -bichromat, -bromat, -jodat oder -chlorat, Borax oder ein Dialkaliphosphat allein oder gemischt zu, und zwar in einer Menge, die 10 Prozent der Trockensubstanz beträgt, zu. Dadurch sollen die angewendeten Eisengefäße vor dem Angriff der Chemikalien geschützt werden. K.

Brit. Patent Nr. 155508 (1920). Douwe Schoonderwaldt in Honselersdijk, Niederl. Verfahren zur Herstellung von Leinölersatz. Man mischt 1 Gew.-T. Rohpetroleum mit 1/25 Gew.-T. Methylalkohol, 1/10 Gew.-T. gelöschtem Kalk und 1 Gew.-T. fettem Pfeifenton; die Mischung wird unter Rühren gekocht, filtriert und dann 1/10 Gew.-T. Standöl (viskoses durch Kochen von Leinöl erhaltenes Oel) zugesetzt. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Oesterr. Patent Nr. 82803. Louis Collardon in Glen Lyn, Middlesex, England. Verfahren zur Herstellung hartgummiähnlicher Massen. Die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd werden mit Zellulosexanthogenat durch Walzen oder auf anderem mechanischem Wege vereinigt, gedämpft, gewaschen und auf höhere Temperaturen (130—150° C) erhitzt. Zweckmäßig wird das Zellulosexanthogenat vor der Mischung mit den Kondensationsprodukten ebenfalls gedämpft und gewaschen. K.

Oesterr. Patent Nr. 82847. Deutsche Kunsthorn-Gesellschaft m. b. H. in Hamburg. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kasein. Das angefeuchtete, noch immer pulverförmige Kasein wird in einem Arbeitsgang auf angewärmten, sich drehenden Walzen ohne Anwendung eines weiteren äußeren Druckes in plastische Formen übergeführt, homogenisiert, mit den nötigen Farben und Zusätzen versehen und von dem überschüssigen Wassergehalt durch Abdampfen befreit. K.

Oesterr. Patent Nr. 82848. Dr. Ferdinand Ringer in Wien. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Papier, Holz u. dgl. mit Leim und Formaldehyd. Das feinzerteilte Material (Papier, Holz) wird mit einem aus Leim, Alaun, Fettsäuren und Lacken bestehenden Bindemittel unter allmählichem Zusatz von Formaldehydlösung innig gemischt, an der Luft getrocknet und schließlich in Formen gepreßt. An Stelle von Fettsäuren können auch Mineralölrückstände und an Stelle der Lacke Firnisse der Masse zugesetzt werden. Auch kann ihr Wasserglaslösung zugegeben und sie nach Fertigstellung mit Formaldehyddämpfen behandelt werden. K.

Oesterr. Patent Nr. 82990. François Lebreil in Villeurbanne und Raoul Desgeorge in Lajon. Verfahren zur Herstellung eines plastischen Kaseins. Zunächst wird die als Ausgangsmaterial dienende Milch, nachdem sie zwecks Abscheidung des Kaseins in üblicher Weise auf etwa 35° C erwärmt und mit Lab versetzt worden ist, bei beginnender Koagulation rasch auf 75° C erhitzt und hierauf das sich in Form einer Masse von zelliger Struktur ergebende Koagulum in bekannter Weise einer freiwilligen oder künstlich hervorgerufenen Fermentation unterworfen. K.

Brit. Patent Nr. 16940 vom Jahre 1913 vom 23. Juli 1913. Wladimir Plinatus in Paris. Verfahren zur Herstellung von festen oder flüssigen Lösungen von Zelluloseestern. Die Ester organischer aliphatischer oder aromatischer Säuren und mehrwertigen Alkoholen lösen Nitrozellulose und Zelluloseazetat bereits in der Kälte. Die Lösungen besitzen wegen der Nichtflüchtigkeit der Lösungsmittel den Vorteil unbegrenzter Haltbarkeit. Ferner lösen diese Ester Wachse, Harze, Kunstharze, Kautschuk, so daß diese Stoffe mit den Zelluloseestern zu homogenen Massen vermischt werden können. Fr.

Brit. Patent Nr. 17195 vom Jahre 1913 vom 26. Juli 1913. Dr. Gustav Bernstein in Paris. Verfahren zum Vulkanisieren von schwefelhaltigen Kautschuklösungen. Man setzt eine Lösung von Kautschuk und Schwefel der Einwirkung ultravioletter Strahlen aus. Fr.

Brit. Patent Nr. 23196 vom Jahre 1913 vom 14. Oktober 1913. Viktor Ottorepetz in Graz. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Schwämmen. Man vermischt eine konzentrierte Lösung von Nitrozellulose, Azetylzellulose oder Viskose mit Fasern und leicht löslichen Substanzen, wie Salz, Zucker und dergleichen. Die so erhaltene Paste wird in Wasser, verdünnte Säure oder Salzlösungen getaucht, wobei die leicht löslichen Stoffe herausgelöst werden, während die Zellulosederivate gehärtet oder koaguliert werden. Fr.

Brit. Patent Nr. 3158 vom Jahre 1914 vom 6. Februar 1914. William Edgar Muntz in London. Verfahren zum Behandeln von Gegenständen aus vulkanisiertem Kautschuk. Man behandelt die Gegenstände mit gasförmigem Ammoniak oder alkalisch reagierenden Körpern wie Propylamin. Hierdurch sollen die durch Oxydation des Schwefels gebildete schweflige Säure und Schwefelsäure neutralisiert werden. Fr.

Brit. Patent Nr. 7370 vom Jahre 1914 vom 24. März 1914. Stanley John Peachey in Stockport. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichem oder künstlichem Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen. Als Vulkanisationsbeschleuniger werden die Einwirkungsprodukte von Ammoniak oder Aminen auf Aldehyde verwendet, wie Aldehydammoniak, Benzylidenäthylamin, Benzylidenanilin, Hexamethylentetramin, Hydrobenzamid.

Brit. Patent Nr. 10030 vom Jahre 1914 vom 23. April 1914. Harry Gare in Wembley, Middlesex. Verfahren zur Herstellung von Weichkautschuk- oder Hartkautschukgegenständen aus vulkanisiertem Altkautschuk oder Abfällen von vulkanisiertem Kautschuk. Die Abfälle werden, um den schädlichen Einfluß des Sauerstoffs auszuschalten, unter Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit zerkleinert und gemahlen; die erhaltene plastische Masse wird durch Pressen von dem größten Teil des Wassers befreit, getrocknet und dann vulkanisiert. Fr.

Brit. Patent Nr. 10833 vom Jahre 1914 vom 2. Mai 1914. Stanley John Peachey in Stockport. Verfahren zur Beschleunigung der Vulkanisation von natürlichem und künstlichem Kautschuk und kautschukähnlichen Substanzen. Als Vulkanisationsbeschleuniger wird p-Nitrosodiphenylamin oder Dimethylparaphenylendiamin verwendet. Fr.

Brit. Patent Nr. 14659 vom Jahre 1914 vom 18. Juni 1914. Moise Capel und Jules Thiberrille in Paris. Verfahren zum Entvulkanisieren und Wiederbrauchbarmachen von Kautschuk. Der Altkautschuk wird pulverisiert und in einem geschlossenen Apparat unter Rühren mit einem Kautschuklösungsmittel und einem Entschweflungsmittel erwärmt. Fr.

Brit. Patent Nr. 17253 vom Jahre 1914 vom 21. Juli 1914. Arthur Heinemann in West Kensington, London. Verfahren zum Polymerisieren von Butadien und seinen Homologen. Man löst Butadien, Isopren oder einen anderen Kohlenwasserstoff mit konjugierter Doppelbindung in Azeton oder seinen Homologen und leitet durch diese Lösung gasförmiges Schwefeldioxyd. Der weiße Niederschlag wird gewaschen und unter hohem Druck längere Zeit, beispielsweise vier Tage, gepreßt. Das erhaltene Produkt besitzt der Guttapercha und Balata ähnliche Eigenschaften.

Fr.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

22i, 2. Z. 11892. Zellstoffabrik Waldhof und Dr. Hans Clemm, Mannheim-Waldhof. Verfahren zur Vorbereitung von Sulfitzellstoffablauge für die Weiterverarbeitung auf Gerbleim, Klebstoff, Futtermittel usw. 9. XI. 20.

8k, 1. Sch. 57339. Dr. Victor Scholz, Jauer i. Schles. Verfahren zur Verarbeitung von Linoleumabfällen aller Art auf Neulinoleum; Zus. z. Pat. Nr. 339823. 24. I. 20.

12a, 2. M. 64079. Einar Morterud, Torderöd pr. Moß, Norw. Verfahren zum Eindampfen von Flüssigkeiten. 3. X. 18. Norwegen 26. X. 17.

22h, 1. T. 23933. Plausons Forschungsinstitut, G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Gewinnung von hochwertigen Harzen aus Terpentin sowie terpentinhaltigen Roh- und Scharrharzen. 5. V. 20.

22i, 2. K. 63200. Chemische Fabrik Mahler und Dr. Supf, Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes aus Kartoffelstärke. 25. X. 16.

23c, 2. M. 69384. Dr. M. Melamid und Louis Grötzinger, beide Freiburg i. B. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher und mit Wasser emulgierbarer Stoffe durch Behandeln von Teer oder Pech mit alkalischen Stoffen. 9. VII. 19.

23c, 1. K. 61475. Dubois & Kaufmann Chemische Fabrik, Mannheim-Rheinau. Verfahren zur Erhöhung der Zähigkeit und des Siedepunktes leichtflüssiger Mineralöle für Schmierzwecke. 24. XI. 15.

38h, 2. M. 71009. Herbert Marten, Hamburg. Verfahren zur Imprägnierung von Rundhölzern nach Boucherie. 13. X. 20.

38h, 2. S. 54139. Société de Recherches et de Perfektionnements Industriels, Paris. Verfahren zur Imprägnierung von Holz mit emulgierten Imprägnierungsmitteln. 4. IX. 20.

39b, 3. F. 41654. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Vulkanisaten. 19. II. 17.

39a, 19. B. 86111. Dr. Amandus Bartels, Harburg, Elbe. Verfahren zur Herstellung von Massen für Kunsthornerzeugung. 13. IV. 18.

80a, 59. N. 19530. „Nec Sinit" Ges. für Technik m. b. H., Berlin. Preßstempel für keramische oder andere plastische Masse. 13. I. 21.

80a, 46. P. 38701. Frank George Price, Glasgow, Schottland. Rüttelmaschine zum Verdichten körniger bis pulveriger sowie auch plastischer Massen in Formen oder anderen Behältern. 5. XI. 19. Großbritannien 8. X. 19.

Erteilungen:

38h, 2. 341375. Ernst Damerau, Gaulsheim b. Kempten, Kr. Bingen a. Rh. Verfahren, um Tannenholz für Imprägniermittel aufnahmefähiger zu machen. 18. XI. 13.

38h, 4. 341403. Marius Paul Otto, Paris. Vorrichtung zur Behandlung von Holz mittels Wärme und Ozon. 15. VI. 20. Frankreich 17. IV. 19.

12q, 20. 340989. Bakelite G. m. b. H., Berlin. Verfahren zur Darstellung von benzol- und öllöslichen harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden. 4. V. 19.

12q, 20. 340990. Bakelite, G. m. b. H., Berlin und Dr. Richard Hessen, Erkner b. Berlin. Verfahren zur Herstellung von löslichen, schmelzbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. 2. III. 20.

8k, 1. 340453. Dr. Leo Stein, Fulda. Verfahren zur Nutzbarmachung von Sulfitablauge; Zus. z. Pat. Nr. 339741. 18. XII. 19.

Gebrauchsmuster:

39b. 784149. Johann Naumann, Frankfurt a. M. Aus Kunstholz gepreßter Parkettstab. 9. IX. 20.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

1. Novemberheft 1921 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.2⁵ f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug sowie f. Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26. | **11. Jahrg. Nr. 21**

INHALT:

Nitrozellulose und ihre Verwendung zur Herstellung von Kunstleder.

Von W. K. Tucker.*)

Wenngleich die Nitrozellulose schon seit Jahren zur Herstellung von Kunstleder Verwendung gefunden hat, so sind doch praktisch wertvolle Veröffentlichungen darüber nicht erschienen. Es werden daher im folgenden verschiedene Tatsachen kundgetan, die zwar dem Wissenschaftler und Praktiker auf dem Gebiete der Kunstlederfabrikation bekannt, aber bisher, trotzdem sie für den technischen Chemiker von Interesse sind, nicht veröffentlicht worden sind.

1. Die Viskosität der Nitrozelluloselösungen.

Als Standardlösung gilt eine Lösung von 16 Unzen Nitrozellulose (1 Unze = 31,103 g Troygewicht) in einer Gallone (1 Gall. = 4,54 Liter) Lösungsmittel. Da bei diesem Löseprozeß Verluste eintreten, so hat die Standardlösung in der Tat etwas weniger als 16 Unzen auf die Gallone Lösungsmittel. Man bestimmt die Viskosität der Nitrozellulose, indem man die Zeit feststellt, die eine Stahlkugel von 5/16 Zoll im Durchmesser braucht, um durch eine 10 Zoll-Säule einer 16-Unzen-Lösung zu sinken. Diese Bestimmungsmethode ist einfach und kann im Fabrikbetriebe Verwendung finden. Es entsteht aber Konfusion, wenn Kunden Baumwolle bestellen und ihre Viskosität mittels dieser Methode bestimmen, da für dieses Verfahren kein bestimmtes Lösemittel vorgesehen ist, die Temperaturen variieren und die Schlichte des Materials das Resultat beeinträchtigt.

In unserem Laboratorium verwenden wir eine 16-Unzen-Standardlösung und als Lösemittel annähernd 70 Proz. Aethylazetat und 30 Proz. Benzol. Ausgeführt wird die Bestimmung in einem genügend breiten, also eine Reibung der Kugel nicht gestattenden Behälter und bei 25° C. Es muß nur die Art der Ausführung auch dem Kunden bekannt sein, dann werden auch die sonst eintretenden Mißverständnisse vermieden. Bekannt ist, daß die zur Kunstlederfabrikation verwendete Nitrozellulose von geringer Viskosität ist. Da die Zufügung von die Baumwolle nicht lösenden Flüssigkeiten zu den Lösungen deren Viskosität steigert, so ist die schwach viskose Nitrozellulose logischerweise die geeignetste für den in Frage stehenden Zweck, da diese die größte Menge an diesen (nicht lösenden) Flüssigkeiten zuläßt. Eine hochviskose Nitrozellulose hat einen hohen Stickstoffgehalt, oder ist bei niederer Temperatur nitriert worden.

Die Industrie braucht drei Sorten Nitrozellulose und zwar solche von 5—20 Sekunden (schwach viskos), solche von 40—60 Sekunden (mittel viskos) und endlich solche von 100—2400 Sekunden (stark viskos). Nach der Viskose von etwa 20 Sekunden Viskosität ist die größte Nachfrage. Die höher viskosen Nitrozellulosen dienen zum Vermischen mit solchen geringerer Viskosität, um Produkte bestimmter Viskosität zu erzeugen.

2. Grad der Nitrierung.

Es ist Grundsatz, mit möglichst wenig Lösungsmittel eine gewisse Menge von Nitrozellulose auf das Gewebe (die Unterlage bei der Kunstlederfabrikation) zu bringen.

Ferner sind die Bedingungen der Nitrierung der Baumwolle, die für die Kunstlederfabrikation erwünscht sind, zu beachten. Verschiedene Grade der Nitrierung beeinträchtigen die Löslichkeit der Nitrozellulose in den gewöhnlich verwendeten Lösemitteln.

Der Stickstoffgehalt eines solchen Materials beträgt etwa 12 Proz., zulässig ist ein solcher zwischen 11,5 und 13 Proz. Je geringer der Gehalt innerhalb dieser Grenzen ist, um so größer ist die Löslichkeit dieser Produkte und um so größer ist die Menge der den Lösungen zusetzbaren Flüssigkeiten. Bei steigendem oder fallendem Stickstoffgehalt (über diese Grenzen hinaus) nimmt die Löslichkeit der Nitrozellulose ab.

3. Stabilisierung der Nitrozellulose.

Wenn nicht weißes Leder hergestellt werden soll, spielt die Färbung der Nitrozellulose keine große Rolle. Demnach ist es wünschenswert, die Nitrozellulose gründlich

*) The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 13 (1921), S. 623—624.

in Kochgefäßen zu bearbeiten (Bleichen). Eine nichtstabilisierte Nitrozellulose führt bekanntlich zum Rissigwerden der fertigen Lederoberfläche. Auch ist bekannt, daß die Stabilisierung einen Einfluß auf die Viskosität der Nitrozellulose hat. Die Aschenbestimmung ist von geringerer Wichtigkeit. Dennoch wird sie vorgenommen. Eine gute lösliche Nitrozellulose wird nicht über 0,4 Proz. Asche ergeben.

4. Lösemittel.

In der Kunstlederfabrikation werden als Lösemittel Azetonöle und Aethylazetat allgemein verwendet. Die käuflichen Azetonöle bestehen in erster Linie aus Methyläthylenketon, etwas Azeton und höheren Ketonen, sowie geringen Mengen von Kondensationsprodukten (Mesityloxyd). Als Nichtlösemittel verwendet man Benzol oder Benzin. Da die Nitrozellulose meist mit denaturiertem Alkohol angefeuchtet zum Transport gebracht wurde, findet sich solcher fast immer in der Endlösung. Alkohol erniedrigt die Viskosität der Lösung. Eine typische Kunstlederlösung enthält selten mehr als 30 Proz. Azetonöle oder andere Lösemittel, der Rest besteht aus Benzol usw. Diese Prozentigkeit wird oft bis auf 100 Proz. herabgesetzt.

Man muß hochsiedende Lösemittel, wie Amylazetat, Aethylpropionat usw. vorrätig haben.

Die gewöhnlich verwendeten Lösungen haben eine Viskosität von 40 Sekunden. Lösemittel von höherem Molekulargewicht liefern eine viskosere Lösung als solche mit geringerem Molekulargewicht. So zeigen Lösungen von Nitrozellulose in Aethylpropionat, Aethylbutyrat, Butylazetat oder Amylazetat eine höhere Viskosität als Lösungen der gleichen Nitrozellulose in Azeton oder Aethylazetat. Der Zusatz eines Nichtlösungsmittels erhöht die Viskosität der Lösungen.

Lösungen der Nitrozellulose von zu hoher Viskosität werden „kurze" Lösungen genannt. „Körnige" Lösungen sind solche, die noch ungelöstes Nitroprodukt enthalten und daher trübe sind. Letztere stammen von über- oder unternitrierter Baumwolle.

Hauptsächlich werden 16-Unzen-Lösungen verwendet, teilweise aber auch solche von 20 oder 24 Unzen Gehalt. K.

Die Erzeugung irisierender Farbwirkungen (Interferenzerscheinungen) zur Herstellung von Perlmutternachahmungen.

Friedrich J. G. Villforth. (Schluß.)

Eine Variation des Irisierverfahrens mit Silbernitrat, die für die Praxis wegen der Umgehung der Verwendung von destilliertem Wasser eine bessere Anwendung gestattet, ist die folgende: (Verfahren nach Lecocq loc. cit.)

Man stellt Folien in der angegebenen Weise derart her, daß der Gelatinelösung (in Vor- und Ueberguß) nur Bromammonium beigegeben wird, und zwar wie oben 3—5 Teile des pulverförmigen Salzes auf 100 Teile trockene Gelatine. Nach dem völligen Trocknen der so hergestellten Folien taucht man diese in ein Bad von Alkohol, dem man Aether beisetzen, oder das man überhaupt durch Aether ersetzen kann, wie auch Zusätze von Essigsäure und Ammoniumhydroxyd, bezw. von Ammoniumazetat angegeben werden. Nach der Verdunstung dieser Flüssigkeiten kommen die trockenen Folien in ein zweites alkoholisches Bad, das wieder mit Aether vermischt sein kann und das ca. 2 g Silbernitrat auf einen Liter 80prozentigen Alkohol enthält. Nach dem Eintrocknen des zweiten Bades erscheinen die Interferenzfarben in gleicher Weise wie bei dem zuerst angegebenen Verfahren.

(Die verschiedenen Zusätze von Aether, Ammoniumazetat usw. sind hierbei nur von untergeordneter Bedeutung für das Wesen des Verfahrens und beeinflussen auch die Nuancierung nur in geringem Maße; vgl. hierzu das weiter oben Gesagte über Zusätze zu Kollodiumlösungen.) Bei diesem Verfahren nach Lecocq ist es übrigens nicht uninteressant, daß das erste alkoholische Bad durch leichtes Anfeuchten der Bromammonium enthaltenden Folien mit Wasser ersetzt werden kann. Das hat den Zweck, die hierdurch nur unmerklich aufquellende Gelatine für das Silbernitrat aufnahmefähiger zu machen.

Ebenfalls auf molekularer Umsetzung durch einfache chemische Reaktionen, die in den nachstehenden Fällen stets auf der Oberfläche der Gelatine herbeigeführt werden, beruhen die folgenden Verfahren zur Erzeugung, bezw. Nachahmung des Perlmutterglanzes:

Die hierbei maßgebenden Reaktionen sind Metallreduktionen. Diese Reduktionen, auf deren Wesen hier nicht eingegangen zu werden braucht, werden in den vorliegenden Erfindungen durch Schwefelwasserstoff herbeigeführt, oder auch durch organische Reduktionsmittel, wie Aldehyde usw. Nach erfolgter Reduktion wird dann stets zur Erzielung kräftigerer Iriswirkungen und höheren Glanzes die übliche Kollodiumschutzschicht angebracht. Zu den Verfahren mit Reduktion durch Schwefelwasserstoff gibt Bersch an (vgl. O. Parkert, Rezepte zur Herstellung irisierenden Papiers in „Kunststoffe" 1921, Nr. 1, S. 8), daß man „festes Papier mit glänzendem Ueberzug (also z. B. mit einem Gelatineüberzug) längere Zeit auf einer Lösung von Blei- oder Wismutsalzen schwimmen läßt. Nach dem Trocknen wird dann mit verdünntem Schwefelwasserstoffgas behandelt."

Nach dem Patent von J. Veyrier (D.R.P. 315876 v. 13. 11. 01) werden die Gelatinefolien in eine wässerige oder alkoholische oder aus Wasser und Alkohol gemischte Lösung von Silbernitrat einige Zeit getaucht und dann getrocknet. Hierauf werden die so vorbereiteten Blätter mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch man auf ihnen einen Ueberzug, bezw. Niederschlag von Schwefelsilber nach der bekannten Umsetzung erhält.

In seiner Patentschrift spricht Veyrier davon, daß durch die mittels Schwefelwasserstoff herbeigeführte Reduktion eine „métallisation" der Oberfläche der Gelatine usw. erzeugt wird. Die bei dieser Metallisation beobachteten nur sehr schwach irisierenden Farben (Anlauffarben) müssen dann durch den Lacküberzug verstärkt werden.

Eine ganz ähnliche Erscheinung der „Metallisation" zum Zwecke der Irisation wird weiter unten bei der Erwähnung von Chininsalzen in Verbindung mit denen des Thalliums wiedergefunden werden, ebenso bei dem Verfahren mit Wismutoxychlorid, Verfahren, die eine Isolierschicht aus fein verteiltem Metall benützen.

Der gleiche Erfinder Veyrier gibt in einem anderen Patent (D.R.P. 315875 v. 13. 11. 01) an, wie die Irisierungseffekte ebenfalls auf Grund von Metallreduktionen erzielt werden können, wobei aber die Reduktionsmittel organische Chemikalien sind, wie die Aldehyde usw.

Nach diesem Verfahren stellt man zunächst eine wässerige Lösung von Manganchlorid (ca. 3 bis 4prozentig) her, der man dann ca. 2 bis 3 Prozent Azetaldehyd zusetzt. In diese Mischung sollen die zu irisierenden Folien sofort getaucht werden, um eine vor-



zeitige Reduktion innerhalb der Lösung zu vermeiden. Zum Schluß wird dann die Irisierung als Interferenzerscheinung durch Ueberziehen mit Kollodium erzeugt.

(Eine für das Wesen des Verfahrens wenig bedeutungsvolle Variation besteht darin, daß man die Ingredienzien der Reduktionslösung, also Manganchlorid und Aldehyd, von vornherein der Gelatinemasse zusetzt, und die Folien aus der so präparierten Masse herstellt.)

An Stelle von Azetaldehyd lassen sich in gleicher Weise auch andere entsprechende organische Reduktionsmittel verwenden, wie z. B. Formaldehyd, Milchzucker, Pyrogallol, Hydrochinon usw. Ebenso kann das Mangan durch andere, ihm ähnliche Metalle ersetzt werden, am besten durch Blei und Nickel.

Zur Praxis aller in Vorstehendem angegebenen Verfahren ist noch zu bemerken, daß sie sich im allgemeinen nur dann reibungslos durchführen lassen, wenn die fertigen Folien nicht mit wässerigen, sondern mit alkoholischen Lösungen behandelt werden. Es findet sonst nämlich besonders bei dünnen Blättern ein Quellen (Welligwerden) der Gelatine statt, das auch durch sogenanntes Härten mit Formaldehyd nicht ganz beseitigt werden kann, (abgesehen davon, daß dessen Zusatz meist unerwünscht ist) und das bei der Weiterbearbeitung (besonders Ausstanzen von Flittern und dgl.) sehr störend wirkt.

Die letzten der hier beschriebenen Verfahren arbeiten also mit einer durch Metallreduktion hervorgerufenen Isolierschicht zwischen Gelatine und Kollodium, welche Schicht die Vorbedingung für die Entstehung der Interferenzerscheinungen bildet. Denn auf einer nicht derartig vorbereiteten Gelatineplatte kann die Iriswirkung durch Ueberziehen mit Kollodium allein nicht erzielt werden.

Mit der Erzeugung dieser Isolierschicht befassen sich zahlreiche Versuche zur Irisierung von Gelatine. Man kann hierbei unterscheiden: Aufbringen der Isolierschicht auf chemischem und Aufbringen auf mechanischem Wege.

Die von Veyrier angegebenen Verfahren gehören nach dieser Einteilung zur ersten Art, die auch noch das folgende einschließt.

Nach diesem Verfahren soll einerseits die Gelatine selbst, andererseits auch die erzeugte Isolierschicht befähigt gemacht werden, die farbegebende Wirkung zwischen Gelatine und Kollodium wesentlich zu erhöhen. Die betreffende Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß diese Fähigkeit durch Zusatz von Chininsalz zur Gelatine erreicht werden kann.

Chininsalze haben bekanntlich fluoreszierende Eigenschaften, die durch alkoholische oder sonstwie in Betracht kommende Lösungen nicht zerstört werden. Außerdem aber haben diese Chininsalze noch die Eigenschaft, mit gewissen anderen Salzen auf der Gelatine eine unlösliche Isolierschicht zu bilden, die nicht allein zum Zwecke des Auftretens der Interferenzerscheinungen das Kollodium von der Gelatine trennt, sondern selbst auch noch eine spiegelnde Wirkung erzeugt, die die irisierende Wirkung wesentlich unterstützt.

Solche Salze, die mit Chininverbindungen die geschilderten Wirkungen ergeben, sind die des Thalliums, von denen besonders Thalliumazetat hier in Frage kommt. — Die geeigneten Mengenverhältnisse sind so, daß man zu der in Wasser geschmolzenen Gelatine ca. 1 Proz. eines beliebigen Chininsalzes gibt, und die fertigen, trockenen Folien dann in eine zirka ½prozentige Lösung von Thalliumazetat taucht. Nach abermaligem Trocknen haben dann die vorher bläulich fluoreszierenden Gelatineblätter als Isolierschicht eine hochglänzende, spiegelnde Oberfläche erhalten, auf der dann in bekannter Weise die Kollodiumschicht aufgetragen wird.

Ein geeigneter Ersatz für die Salze des Chinins sind übrigens die des Aesculins.

Den Uebergang von den Verfahren zur Aufbringung der metallischen Schutzschicht auf chemischem Wege zu denen auf mechanischem Wege bildet das Verfahren zur Irisierung von Gelatine nach Stiebel (D.R.P. 231030 v. 1.7.09 und Zus. Pat. 237776 v. 21.10.10).

Und zwar wird hier die metallische, spiegelnde Isolierschicht durch Wismutoxychlorid erzeugt, das mit einem weichen Lappen auf die Gelatineunterlage aufgerieben wird. Der hierbei bestehende Vorgang ist der gleiche wie bei Verwendung von Wismuttrichlorid in alkoholischer Lösung. Durch Umsetzung des Wismuttrichlorids mit dem in der Gelatine stets vorhandenen Wasser entsteht Wismutoxychlorid, das sich beim Verreiben als spiegelnde Schicht von metallischem Glanze auf der Oberfläche ablagert, ohne die Durchsichtigkeit zu beeinträchtigen. Diesen chemischen Vorgang kann man also mit gleichem Erfolge durch den mechanischen ersetzen, indem man von vornherein Wismutoxychlorid anwendet. (Der Ersatz dieser Wismutsalze durch die entsprechenden des Antimons ist möglich, aber wenig vorteilhaft.)

In dem zitierten Zusatzpatent gibt dann Stiebel weiter an, daß der spiegelnde Glanz der metallischen Zwischenschicht zwischen Gelatine und Kollodium auch auf diesem erzeugt werden kann, wodurch der Glanz der fertigen Perlmutterfolien bedeutend erhöht wird. Die Lackschicht befindet sich dann also zwischen zwei Schichten von Wismutoxychlorid.

Mit diesem mechanisch (durch Verreiben des Wismutsalzes) arbeitenden Verfahren wird zu der eingangs erwähnten Art der Verfahren zur Erzeugung von

II. Iriseffekten (Interferenzerscheinungen) durch mechanische Behandlung mit oder ohne Isolierschicht

übergeleitet.

In den meisten Fällen ist die Zwischenschicht zwischen Gelatine und Kollodium metallisch, sei es, daß sie auf chemischem Wege oder auf mechanischem Wege aufgebracht wird. Heusch gibt jedoch auch noch einige andere für die Isolierschicht geeignete Stoffe an (D.R.P. H 21004/22c v. 28.8.99), und zwar Holzfaserstoff und ähnliche Materialien. Indem er daneben für die Zwischenschicht Kreide, Baryt, Metallbronze und Zinkweiß usw. empfiehlt, sagt er in seiner Patentbeschreibung, daß durch diese Stoffe die Poren der Gelatine verschlossen werden sollen, damit die das Irisbad bildende Flüssigkeit nicht in diese eindringt und damit gleichzeitigt ein undurchsichtiger Untergrund für die Irisierung gebildet wird.

Hierzu sind aber einige Bemerkungen über das Wesen der Isolierschicht im allgemeinen zu machen.

Nach der zu Anfang gegebenen Definition der Interferenzerscheinungen als Grundlage für das Auftreten der Irisfarben kommt es bei allen diesbezüglichen Verfahren darauf an, ein System von optischen Wellen mit verschiedenen Schwingungsphasen zu schaffen. Hierbei ist es ganz gleichgültig, ob der Untergrund (die Gelatine) durchsichtig ist oder nicht. Lassen sich doch z. B. auf vollkommen undurchsichtigen (schwarzen) Gelatinefolien, oder solchen mit einem dichten Silberbelag, ebenso wie auf polierten Blechen prächtige Iriseffekte erzielen, wobei die ersteren Materialien (schwarzgefärbte Gelatine) vorher mit einer Isolierschicht versehen werden müssen, die durch den Silberbelag vollständig ersetzt wird. Es erscheint also als hauptsächliche Vorbedingung für die Erzeugung der Interferenzfarben, daß eine hochglänzende und spiegelnde Oberfläche vorliegt,

die am besten eben durch geeignete Behandlung mit Metallen oder Metallverbindungen in Pulverform erzielt werden kann. Die Interferenzwirkung entspricht in ihrer Stärke derjenigen Menge von Lichtstrahlen, die die Schicht mit dem geringeren Reflektionsvermögen zurückwirft. Ein Ueberschuß von Lichtstrahlen, der von einer der beiden Schichten herrührt, kommt der Interferenzwirkung nicht nur nicht zugute, sondern schadet insofern, als das mit dem farbigen Licht zugleich ins Auge gelangende weiße, nicht durch Interferenz veränderte Licht die Farbenempfindung vermindert.

Bei den nach allen Verfahren hergestellten Perlmutterfolien ist es die Kollodium- oder andere Lackschicht, welcher das geringere Reflexionsvermögen zukommt, die Interferenzwirkung ist also durch deren Größe begrenzt. (Stiebel.) In dem von Stiebel erfundenen Verfahren wird die Reflexion der Gelatine durch die hochglänzende, spiegelnde Wismutoxychloridschicht veranlaßt. Die übermäßig starke Reflexion, die an den undurchsichtigen Silberspiegelfolien zu beobachten ist, läßt die Interferenzfarben nicht zu der feurigen Wirkung kommen wie die der durchsichtigen Folien. Auf diesen Ausführungen beruht es auch, daß das Chinin-Thalliumverfahren einerseits zur Irisation dienen kann, solange die Erzeugung der spiegelnden Schicht in den nötigen Grenzen gehalten wird, und daß man andererseits mit den gleichen Chemikalien Spiegelfolien erhalten kann, wie sie auf andere Weise mit einem metallischen Silberbelag hergestellt werden. Nun gibt es aber auch ein Verfahren, das sehr schöne Iriseffekte ohne spiegelnde oder auch nur glänzende Unterlage erzeugt.

Im Gegenteil arbeitet dieses Verfahren von S. Hahn (D.R.P. 84669/22 v. 29.4.94) mit Unterlagen von „rauher oder durchbrochener Oberfläche (matt geschliffenes Glas, unglasiertes Porzellan, Webstoffe usw.).

Zur Erzielung kräftiger Perlmutterfarben genügt es, wenn man die betr. Gegenstände einfach mit einer sehr verdünnten Kollodiumlösung überzieht. Hahn gibt weiter an, daß man die auf eine glatte Fläche (Glas) gegossene oder gestrichene Flüssigkeit durch Aufpressen auch auf eine zu dekorierende Fläche übertragen kann.

Hier liegt also eine rein mechanische Behandlung der zu irisierenden Unterlage vor. Ebenso ist das der Fall bei einem Verfahren, bei dem die Interferenzfarben nur durch Auftragen zweier verschiedener Lackschichten erzeugt werden.

So wird z. B. nach Choisy Gelatine oder ähnliches Material zuerst mit einem Ueberzug von Harz, Damar oder anderen hochstrahlenbrechenden Stoffen versehen, die in Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff usw. löslich sind; nach dem Trocknen dieses Ueberzuges folgt die Kollodiumschicht. — Ein anderes entsprechendes Verfahren erwähnt Parkert (loc. cit.). Hiernach bekommt die Unterlage zunächst eine Schicht aus einer wässerigen Lösung von Bleizucker unter Zusatz von arabischem Gummi, worauf nach dem Trocknen ein Ueberzug von geschmolzenem Damarlack folgt.

Diese Verfahren haben aber im Vergleich zu den zuerst geschilderten nur wenig Eingang in die Praxis gefunden, ebenso wie einige andere Verfahren, auf die hier daher nicht näher eingegangen werden soll. (Z. B. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Gemenge von Kalziumsalzen mit einem oder mehreren anderen Metallsalzen, wie bes. Silber, Eisen, Kupfer, Blei in Verbindung mit Gelatine. [Dingl. Journ. 231, S. 532.] Oder: Hineindiffundieren einer Mischung von Pottasche- oder Sodalösung mit Kaliumphosphat, auch reiner Kaliumphosphatlösung in Gelatine, die einen Kalziumnitratzusatz erhalten hat. [Z. f. Colloidchemie XII. Bd., Heft 4.] Der Ersatz der Kollodiumschicht durch eine verdünnte Kaliumsilikatlösung hat ebenfalls keine weitere Verbreitung gefunden.)

Heute sind es nur zwei Verfahren zur Erzeugung der Irisfarben die wirklich brauchbare Resultate ergeben, solange speziell die Gelatine berücksichtigt wird: es sind die Erfindungen von Lecocq, bzw. Heusch und Paisseau, und die von Stiebel.

Die Theorie ist auch bei diesen Verfahren die gleiche und durch das Wesen der beabsichtigten Wirkungen bedingt, — die Interferenzerscheinungen spielen in allen Fällen die grundlegende Rolle. Und was die praktische, chemische oder mechanische Ausführung der Verfahren angeht, so dürfte es unmöglich sein, dem einen oder dem anderen den Vorzug zu geben.

Vielleicht bleibt es den fortschreitenden Versuchen zur Irisierung von Gelatine usw. vorbehalten, einen Erfolg zu haben, der nicht auf das Land des Erfinders beschränkt ist, wie das jetzt der Fall ist. Denn ebenso wie in Deutschland nirgends Perlmutterimitationen nach dem Verfahren von Lecocq hergestellt werden, ebensowenig hat andrerseits die Herstellungsweise nach Stiebel die Reichsgrenze überschritten, wozu ja auch bei der Gleichwertigkeit der erzielten Resultate wenig Veranlassung vorlag.

Referate.

Nauck, Beitrag zur Frage der Azetylierung von Zellstoffen. (Zellulosechemie 1921, Nr. 5, S. 61—63.) Für die Möglichkeit, Zellstoff aus Holz in brauchbare Azetate zu verwandeln, scheinen mehr als die chemische Zusammensetzung die physikalischen Eigenschaften von Bedeutung zu sein. — Eine Reihe von Azetylierungen, die mit Holzzellstoff vorgenommen wurden, bestätigen diese Vermutung. Azetyliert wurde mit voraufgehender Hydrolyse, mit sogenannter unterdrückter Hydrolyse, d. h. unter Zusatz eines Teiles des Anhydrids zum Ansatz und Zufügung des Restes nach einiger Zeit, und schließlich ohne voraufgehende Hydrolyse, d. h. unter sofortigem Zusatz der Kontaktsubstanz, des gesamten Anhydrids und Eisessigs zum Zellstoff. Letzterer wurde zum Teil in Klumpen, zum Teil roh zerbröckelt, bei anderen Ansätzen aber auch mit der Raspel möglichst fein zerfasert, eingetragen. Vielfach wurden unter gleichen Bedingungen Vergleichsansätze mit Baumwolle gemacht. Die Kontaktsubstanz war Schwefelsäure in Mengen von 3—10 Tropfen auf 10 g Zellstoff; das Azetylierungsgemisch enthielt 50 ccm Anhydrid und 50 ccm Eisessig.

Es ergab sich ohne weiteres, daß die physikalischen Bedingungen bei der Azetylierung eine große Rolle spielen. Besonders wichtig war der Grad der Zerfaserung und somit auch die Art, in welcher das Azetylierungsgemisch die Fasermasse zu durchdringen vermochte. Enthielt das zerfaserte Material auch nur einen kleinen zusammenhängenden Zellstoffklumpen — was häufig vorkommt — so blieben auch eine beträchtlich größere Menge unaufgelöster Fasern in der primären Lösung als sonst. Azetyliert man mit voraufgehender Hydrolyse, d. h. bringt man die Zellstoffaser zunächst mit Eisessig und Schwefelsäure in Berührung, so besteht die Gefahr, daß das später eingetragene Anhydrid erst allmählich die in die Faser eingedrungene Hydrolysierungsflüssigkeit verdrängt, und bei der Schnelligkeit, mit der sich der Azetylierungsvorgang nach Vorbehandlung des Zellstoffs mit Schwefelsäure abspielt, kommt wieder das oben angedeutete Moment, nämlich das Vorhandensein verschiedener Azetylierungsstufen selbst auf kleinstem Raum zur Geltung. Tatsächlich erhält man die besten Resultate, wenn man das Azetylierungsgemisch aus Schwefelsäure, Anhydrid und Eisessig gleichzeitig dem möglichst fein verteilten Zellstoff zusetzt. Man hat dann die Gewißheit, daß die Flüssigkeiten in möglichst gleicher Konzentration die Fasern durchdringen. Verzögert man den Azetylierungsvorgang durch niedere Temperatur, so vermeidet man die Gefahr, daß die Azetylierung an der Außenseite der Faser schon wesentlich vorgeschritten ist, wenn die Azetylierungsflüssigkeit erst das Innere der Faser erreicht. Für den Verlauf der Azetylierung ist also bei der schweren Durchdringlichkeit der Zellstoffaser für nicht wässerige Flüssigkeiten die Größe der spezifischen Oberfläche von Bedeutung. Je größer diese, desto gleichmäßiger verläuft die Azetylierung. Hierbei ist zu beachten, daß der Azetylierungsvorgang möglicherweise in verschiedenen Richtungen verlaufen kann, und daß das technisch gewünschte Op-

timum nicht am Ende, sondern in einer Zwischenstufe liegt. Diese festzuhalten ist natürlich nur bei möglichst gleichmäßiger Azetylierung möglich.

In der Tat scheint sich bezüglich der spezifischen Oberfläche Baumwolle günstiger als Zellstoff zu verhalten. Mischt man je 10 g Zellstoff und Baumwolle mit dem Azetylierungsgemisch und gießt nach einigen Minuten die nicht anhaftende Flüssigkeit ab, so hält Baumwolle wesentlich mehr Flüssigkeit als Zellstoff fest. Weit ungünstiger als Zellstoff verhält sich Kunstseide, von der man fast das ganze Azetylierungsgemisch wieder abgießen kann. Dementsprechend setzt umgekehrt im Verhältnis zur Größe der spezifischen Oberfläche Kunstseide der Einwirkung des Anhydrids größten Widerstand entgegen.

Der Umstand, daß Schwefelsäure die Einwirkung des Anhydrids beschleunigt, kann, ganz abgesehen von chemischen Reaktionen, darauf zurückzuführen sein, daß sie, die Schwefelsäure, als Lösungsmittel des Zellstoffs diesen dem Anhydrid zugänglicher macht. Je leichter löslich ein Zellstoff in Schwefelsäure ist, desto leichter wird er auch azetyliert, desto gleichmäßiger verläuft nach dem oben Gesagten aber auch die Azetylierung, desto besser wird das Azetat. Man könnte also, vom rein physikalischen Standpunkt aus, der Auffassung sein, daß die „Kontaktsubstanz" den an sich für Essigsäureanhydrid unzugänglichen Zellstoff erweicht und in einen Zustand bringt, in dem er nun erst vom Anhydrid chemisch beeinflußt werden kann. Ist diese Ansicht richtig, so wäre der Verlauf der Azetylierung abhängig vom Verlauf der Einwirkung der Schwefelsäure, und für den Ausfall der Azetylierung käme in erster Linie das Verhalten des Zellstoffes zur Schwefelsäure in Betracht. In diesem Falle müßte man auch durch Auflösen von Zellstoff in Schwefelsäure eine gute und bequeme Vorprobe haben, ob sich Zellstoff zum Azetylieren eignet oder nicht. Dies ist in der Tat der Fall. vorausgesetzt, daß stets die gleichen Konzentrationen eingehalten werden.

Die Beurteilung muß nach bestimmter Zeit, etwa nach einer halben Stunde, geschehen. Man erkennt deutlich, wie stets die spezifische Oberfläche von Einfluß ist: Kunstseide ist sehr schwer löslich, sie geht erst nach Tagen in Lösung, Baumwolle „schmilzt" schnell. In einigen Fällen wird die Lösung zuerst blank, dann trübe; in anderen Fällen wird sie zuerst trübe, klärt sich aber nach einiger Zeit. Berücksichtigt man bei der Beurteilung nach der Schwefelsäureprobe:

1. die Schnelligkeit des Lösungsvorganges,
2. die Beschaffenheit der Lösung nach einhalbstündiger Einwirkung (ob klar, trübe, faserig o. dgl.) und
3. den Zustand nach einigen Tagen,

so erhält man ein gutes Bild von dem späteren Verhalten der Faserstoffe und insbesondere der verschiedenen Zellstoffe bei der praktischen Azetylierung.

Vergleich zwischen Baumwolle und Zellstoff einerseits und zwischen den verschiedenen Holz-Zellstoffen andererseits. Bei den verschiedenen Azetylierungsversuchen im Vergleich mit Baumwolle ergab sich stets, daß die primären Lösungen der Baumwolle im Azetylierungsgemisch homogener waren als die der Holzzellstoffe. Andererseits fielen die Azetate aus Holzzellstoff je nach dem angewandten Verfahren so verschieden aus, daß man zu der Annahme kommt, Holzzellstoff verlange infolge seiner geringeren spezifischen Oberfläche eine besondere Behandlung, d. h. eine solche, die auf die langsamere Löslichkeit in der Azetylierungsflüssigkeit mehr Rücksicht nimmt.

Im übrigen kann man aus Holzzellstoff ausgezeichnete Lacke von großer Dickflüssigkeit herstellen, die Filme von großer Zähigkeit ergeben; nur ist die Filtration der Lacke schwieriger, da sie mehr Fasern enthalten, als die aus Baumwolle. Beim Holzzellstoff kann man im Gegensatz zur Baumwolle annehmen, daß er nicht so gleichmäßig zusammengesetzt ist, daß somit einzelne Fasern leichter, andere schwerer azetylierbar sind. Als Ursache mangelhafter Azetate ist also wahrscheinlicher als bei Baumwolle anzunehmen, daß der Azetylierungsvorgang entweder zur unrechten Zeit, zu früh oder zu spät, unterbrochen wurde, oder daß nicht alle Zellstoffteilchen zu gleicher Zeit und mit gleicher Geschwindigkeit an dem Prozeß teilgenommen haben. Jeder Umstand also, durch den die Azetylierung einzelner Fasern oder auch Bestandteile (Zellulose einerseits, Lignin und Pentosan andrerseits) im Zellstoff gegenüber anderen gehindert oder einseitig beschleunigt wird, wäre damit schädlich.

Bei der Gewinnung von Viskose scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen. Auch hier wird auf möglichst gleichmäßige und schnelle Durchdringung des Zellstoffes, hier mit Natronlauge, gesehen. Freilich sind hier die Umstände günstiger, da wässerige Lösungen unvergleichlich leichter vom Zellstoff aufgenommen werden, als etwa Essigsäureanhydrid. Befördert wird die Aufnahme und Einwirkung der Lauge durch Vortrocknen des Zellstoffs (sechs Tage bei 30 bis 34°). Enthält der Alkalizellstoff Klumpen, so erfolgt auch ungleichmäßige Sulfidierung; die Viskose verschleimt die Filter, der Faden reißt beim Spinnen ab.

Unbeschadet aller chemischen Untersuchungen sollte die Prüfung der Oberflächeneigenschaften des für chemische Zwecke bestimmten Zellstoffes nicht übersehen werden.

A. Reychler, Ueber die Verkleisterung von Stärke in kaltem Wasser in Gegenwart von Alkalien oder Neutralsalzen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **29**, 1920, S. 118—122, durch „Textile Forschung".) Eine 1/7,5 normale Kalilauge ist gerade geeignet, die Stärke so langsam zu verkleistern, daß man die Veränderung im Polarisationsmikroskop bequem verfolgen kann. (1/7 geht äußerst langsam, 1/5 zu rasch). Die Erscheinungen werden beschrieben; ferner wird eine Liste der Neutralsalze aufgestellt, die bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung Stärke verkleistern; z. B. Zinkchlorid 28prozentig; Natriumchlorat 40prozentig; Ammoniumrhodanid 14—15prozentig. Ferner werden Angaben über die Morphologie der Stärkekörner gemacht, die an Hand der Beobachtung der Verkleisterung ermittelt wurden.

H. J. H. Fenton und A. J. Berry, Versuche über Zelluloseazetate. (Proceedings of the Cambridge Pilosophical Society 1920, **20**, Part I; nach Cellulosechemie [Papier-Fabrikant] 1921, Nr. 2, S. 21.) Da Azeton nicht mehr so wohlfeil und reichlich vorhanden ist, um als ausschließliches Lösungsmittel für Zelluloseazetat Verwendung zu finden, ist die Verwendbarkeit einer sehr großen Anzahl anderer Substanzen geprüft worden. Dabei ergab sich, daß die chemische Natur eines Lösungsmittels keinen Rückschluß auf seine lösende Wirkung gestattet, dagegen scheint ein Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Lösungsvermögen zu bestehen. Wenn man die essigsaure Lösung des Zelluloseazetats mit Wasser und Natriumazetat erhitzt, so wird das Produkt azetonlöslich. Diese Veränderung ist verbunden mit einer Verkleinerung der Azetylzahl des Azetats. Die Wirkung ist durch teilweise Hydrolyse, nicht durch Hydratation verursacht. Die im Handel gebräuchlichen Zelluloseazetate sind meist Gemische oder feste Lösungen verschiedener Azetate, in denen Triazetat und Heptazetylverbindungen überwiegen. Es wurde schließlich die Adsorption verschiedener Farbstoffe in wässerigen Zelluloseazetatlösungen untersucht.

Maurice Deschiens, Bestimmung der Viskosität der Lösungen von Zelluloseäthern in flüchtigen Lösungsmitteln und in Gemischen aus diesen Lösungsmitteln und Verdünnungsmitteln. (Rev. des Produits chim. 1920, **23**, S. 503; nach Chem. Zentralbl. 1921, Nr. 10, II, S. 461.) Die Viskosität dieser Lösungen ist eine besondere Eigenschaft der Zelluloseäther und liefert Anhaltspunkte für eine geeignete Verwertung und Verarbeitung dieser Aether. Zur Bestimmung der Viskosität empfiehlt Verfasser das Verfahren von Valcula und Cochius, oder sein eigenes unter Verwendung des Ostwaldschen Viskosimeters, wobei die Viskosität des Glyzerins von 30° Bé bei 15° als Vergleichswert gleich 100 gesetzt wird. Die Aetherlösungen bestehen immer aus 6 g des betreffenden vorher bei 100—105° getrockneten Zelluloseäthers in 100 ccm des Lösungsmittels. Ungenügende Lösung unter Bildung kolloidaler Suspensionen muß durch Zentrifugieren oder Filtrieren der Lösungen vermieden werden.

G. J. Esselen jr., Einiges über die Chemie des Zelluloseazetats vom kolloid-chemischen Standpunkt aus. (Journ. Ind. a. Eng. Chem. 1920, 12, Nr. 8; nach Zellulosechemie [Papier-Fabrikant] 1921, Nr. 2, S. 22.) Bei der Darstellung von Zelluloseazetat wird je nach der Herstellungsweise ein faseriges oder körniges Produkt erhalten. Um die körnige Form des Azetats zu gewinnen, wird die Zellulose mit einer Mischung aus Essigsäureanhydrid und einem geeigneten Katalysator behandelt. Wenn der gewünschte Lösungsgrad erreicht ist, wird das Azetat mit einem Ueberschuß von Wasser ausgefüllt. Zur Darstellung der faserigen Form wird die Zellulose zuerst mit Schwefelsäure, die in Eisessig gelöst ist, behandelt und dann in eine Mischung aus Essigsäure, Essigsäureanhydrid und einem nicht löslichen Kohlenwasserstoff gebracht. Wenn der gewünschte Lösungsgrad erreicht ist, wird mit Wasser gewaschen. Man erhält das Zellulosetriazetat, das durch teilweise Verseifung azetonlöslich gemacht werden kann. Die Löslichkeitsbeeinflussung durch Alkohol bei Lösung in Chloroform, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen erklärt Verfasser durch Attraktionsbeziehungen zwischen den Lösungsmitteln untereinander und der Betätigung einer Affinität der Zellulose zu der Hydroxylgruppe des Alkohols. Besonders gute Lösungsmittel für Zelluloseazetat sind Körper mit einem aromatischen Radikal und einer Hydroxylgruppe. Verfasser gibt schließlich eine Systematik der Lösungsmittel für Zelluloseazetat. (Textile Forschung 1921.)

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

D. R. P. Nr. 338240, Kl. 8a, vom 15. Juni 1917. Kurt Würzner in Weesenstein b. Dresden. Vorrichtung zum Bestreichen von Bahnen. Die Vorrichtung soll die Verwendung von am Streichmesser vorgesehenen, vor Inbetriebnahme genau einstellbaren, auf freier, breit gespannter Fläche des Gewebes entsprechend der Streichbreite aufliegenden Spachteln dadurch ermöglichen, daß der Streichvorrichtung eine Spannvorrichtung bezw. Zuführung vorgeordnet ist, welche dafür sorgt, daß die von dem Baum kommende Bahn sich seitlich nicht verlaufen und die Streichmasse nicht seitlich unter Beschmutzung des unterhalb der Streichstelle laufenden Unterlagsbahn (Lauftuch) abfließen kann. Die Bahn wird vom Baum über ein Vorfeld geleitet und hier derart gefaßt, daß sie den Streichmessern mit den auf dem Gewebe aufliegenden Spachteln unbedingt in gerader Richtung zugeführt wird und auf diese Weise eine schnelle, sichere und unbedingt einwandfreie Bestreichung der Bahnen in abgepaßter Breite erfolgt. Schr.

D. R. P. Nr. 338659, Kl. 8f, vom 6. April 1919. Martin Kroesch in Ballenstedt a. H. Vorrichtung zum



Abschneiden von Dachpappe. Die gebräuchlichen Vorrichtungen zum Abschneiden von Dachpappe hatten den Nachteil, daß ein Abschneiden auf genaues Maß nicht möglich war. Das Abschneiden erfolgte am Ende einer Fördervorrichtung, auf der die Pappenbahn zwecks Kühlung befördert wurde. Die Nachteile dieser Vorrichtung sollen dadurch behoben werden, daß die Pappenbahn auf der ganzen Länge, die sie innerhalb der Kühlvorrichtung durchlaufen muß, unterstützt wird, so daß jeder Durchhang vermieden wird und genaue Längen abgeschnitten werden können. Der abgetrennte, später aufzuwickelnde Teil liegt auch auf der Fördervorrichtung auf, die aus einem endlosen Band besteht. Der abgetrennte Teil wird somit selbsttätig nachgeschoben. Man kann die Pappe am Anfang der Aufwickelstrecke abschneiden, so daß beim Aufwickeln die ganze zum Aufwickeln kommende Bahn wagerecht liegt. Schr.

D. R. P. Nr. 339221, Kl. 8h, vom 24. Oktober 1919. Giovanni Magnasco, Genua. Einrichtung zur Herstellung von armiertem Verpackungsmaterial in einem ununterbrochenen Arbeitsgange. Es sind bereits Einrichtungen bekannt zur Herstellung von Bändern, durch welche Fäden um zwei parallel zueinander gespannte Fäden gewunden werden, worauf die Fadenwindungen mit den gespannten Fäden verklebt werden. Diese Einrichtungen haben jedoch den Nachteil, daß die Fadenwindungen ihre Stellung bis zum erfolgten Aufkleben nicht beibehalten, sondern sich infolge der bei der Umwicklung in ihnen auftretenden Spannungen verschieben und es somit unmöglich ist, einen Stoff zu erhalten, bei dem die Fäden sich in einer bestimmten gleichförmigen Anordnung vorfinden. Mit der Einrichtung nach der Erfindung soll ein armiertes Verpackungsmaterial mittels eines aus sich kreuzenden und übereinander liegenden Fadenlagen gebildeten Stoffes hergestellt werden, wobei die Fäden unter sich gleichseitige Rechtecke bilden und die Fäden der Fadenlagen solange geführt werden, bis sie auf den sie bedeckenden Papierlagen eine vollständige Befestigung erfahren haben. Die Einrichtung hat eine Planscheibe, die zwei gegenüberliegende, zur Scheibenachse parallel liegende symmetrische Kämme trägt, die je von einer gleichen Anzahl Fäden durchlaufen werden, die sich von auf der Planscheibe angeordneten Spulengruppen abwickeln. Innerhalb der Kämme sind zwei zur Maschinenachse symmetrische, parallele, die Stoffbreite begrenzende, gezahnte Stahlbänder angeordnet. Bei Drehung der Planscheibe und gleichzeitiger Längsbewegung der Stahlbänder legen sich die beiden Fadenlagen unter einem Winkel von 45° von oben bezw. unten auf die Bänder. Diese laufen mit den Fadenlagen zwischen mit Gummi versehene Papierlagen ein, mit denen die Fadenlagen zusammengepreßt werden. Der Stoff wird durch Kreismesser auf die gewünschte Breite geschnitten und von den Stahlbändern getrennt. Schr.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

D. R. P. Nr. 337189 vom 16. September 1918. (Zusatz zum Patent Nr. 301783.) Dr. Plönnis & Co. in Berlin-Friedenau. Wasserfeste Anstrichfarben. Durch das Zusatzpatent Nr. 336826 ist der Zusatz von Teeröl zu wasserfesten Anstrichfarben nach Patent Nr. 301783 geschützt. Nun haben weitere Versuche ergeben, daß unter den Teerölen diejenigen des Erdöls, z. B. Petroleumtreiböl, ein besonderes Verhalten aufweisen und für manche Zwecke Vorteile vor anderen Teerölen, wie z. B. Steinkohlenteeröl, besitzen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Petroleumteeröle sich mit den durch Patent Nr. 301783 geschützten Anstrichfarben besser und inniger mischen, dabei auch zu helleren und lebhafteren Farbentönen führen. Petroleumteeröl findet daher zweckmäßig dann Verwendung, wenn neben dem Rostschutz auch die Farbe von Bedeutung ist, wie etwa bei optischen Signalen oder bei Seezeichen (Bojen). Auch übertreffen die damit hergestellten Anstrichmischungen solche mit anderen Teerölen an Geruchlosigkeit, eine Eigenschaft, die nicht nur für geschlossene Räume, sondern auch bei Verkehrsmitteln oder städtischen Anlagen ins Gewicht fallen. Die Anstrichfarbe gemäß Patent Nr. 301783 wird mit etwa 5 bis 10 Prozent Petroleumteeröl versetzt. Es kann indessen auch mehr davon beigemischt werden. K.

D. R. P. Nr. 338516 vom 23. März 1919. Ferdinand Sichel Komm.-Ges. in Hannover-Linden und Dr. Ernst Stern in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines insbesondere für Leder verwendbaren Klebmittels. Wässerige Lösungen der Formaldehyd-Kondensationsprodukte aromatischer Verbindungen werden mit Lösungen von Glutin-, Gelatine u. dgl. m. erhaltenen Verbindungen umsetzt. 100 kg Leim werden z. B. in einem Behälter unter Wasser zum Quellen gebracht; nach etwa 12 Stunden wird das Wasser von dem gequollenen Leim abgelassen, da das von dem Leim aufgenommene Wasser zur Verflüssigung genügt. Die Leimmasse wird eingeschmolzen; dann läßt man in die 50° warme Leimlösung die auf etwa 5° Bé eingestellte Lösung eines Formaldehyd-Kondensationsproduktes unter stetem Rühren einfließen. Die Bildung der Glutinfällung vollzieht sich sofort, man setzt die Zugabe des Fällungsmittels so lange fort, bis sich eine Probe des Ansatzes bei Zusatz der fünf- bis zehnfachen Menge lauwarmen Wassers unlöslich abscheidet. Das Ende der Reaktion ist mit großer Schärfe physikalisch und chemisch festzustellen. Die Fällung wird nunmehr mit heißem und kaltem Wasser abwechselnd gründlich ausgewaschen, vom Wasser durch Absitzen und Filtrieren getrennt und erforderlichenfalls noch getrocknet. Zur weiteren Verarbeitung des Klebmittels verfährt man wie folgt: a) Eintragen des Klebstoffes in eine beliebige Menge warmen Wassers von etwa 40 bis 50°. Man läßt darin einige Minuten unter Bearbeitung mit einem Spatel liegen, bis die Leimmasse durchwärmt ist. Dadurch wird der Klebstoff flüssig und leicht streichbar, ohne in Lösung zu gehen und kann nach Abgießen des Wassers ohne jede Uebereilung verarbeitet werden, da er ausreichend lange die zähflüssige Beschaffenheit beibehält. Bleibt ein Teil des Klebstoffes längere Zeit unverarbeitet stehen, so genügt ein Aufguß von warmem Wasser, um den Klebstoff ohne jeden Substanzverlust sofort wieder gebrauchsfähig zu machen. b) Größere Mengen werden in der Weise verarbeitet, daß man sie in einem zweiten Kessel bei mäßiger Temperatur einschmelzen läßt. Die Verleimung der Lederteile vollzieht sich in der Weise, daß man den auf die eine oder andere Weise vorbereiteten Klebstoff auf die zu verleimenden Flächen aufträgt und kurze Zeit unter gelindem Druck liegen läßt. Bei vielen Arbeitsstücken ist dieses nicht einmal erforderlich, da der Klebstoff ohne weiteres angreift und die Lederteile fest und wasserunlöslich verbindet. Versuche haben ergeben, daß Nähte oder sonstige verletzte Stellen am Oberleder der Schuhe in einer für praktische Bedürfnisse ausreichenden Weise verbunden werden können; ebenso können sogenannte Sohlenschoner auf Sohlen in einfachster Weise befestigt werden. Derartige Klebungen sind selbst mit Zelluloidlösung nicht mit gleicher Sicherheit auszuführen. K.

Brit. Patent Nr. 26716/1913. Francis Davis Bull, Walter Hermann und The Rodonit Syndicate Limited in London. (Isolier-) Masse. Man mischt fein gepulverte tierische Haut, Sehnen, Hufe od. dgl., fein gepulverte Holzbreimasse, Asbest und fein gepulverten Asphalt, Pech oder einen in der Hitze weichwerdenden Gummi und eine Flüssigkeit aus Wasser und animalischem oder vegetabilischem Oel oder Fett und frischem tierischen Blut. K.

Brit. Patent Nr. 4419/1914. Max Wolff in London. Druckfarbe. Man mischt Diatomeenerde, Harzöl, Rohpetroleum-, vegetabilische Schwärze oder Ruß und Anilinfarbstoffe. K.

Brit. Patent Nr. 102751. Konstantin Tarpassoff in Moskau. Verfahren zur Herstellung harter Körper aus Formaldehyd und Phenolen mit Kohlehydraten, Eiweißstoffen und Gerbstoffen. Man mischt die genannten Stoffe und setzt eine oder mehrere organische Sulfoverbindungen zu. K.

Brit. Patent Nr. 103337. Leonard Saywell Tarrant in Hawera, Neuseeland. Unterwasseranstrich. Animalisches Blut (11 Gallonen), rohes Leinöl (4 Gallonen), Harz (30 Unzen) und ein Farbstoff werden gemischt und erhitzt. K.

Brit. Patent Nr. 136478. Walter William und Ada Scott in Queensburg bezw. Fairlawn. Bindemittel. Man löst gepulvertes Harz in kochendem Wasser und setzt venetianisches Terpentin, gekochtes Leinöl, Leinöl und Salpeter- oder Essigsäure zu. K.

Brit. Patent Nr. 140911. Mervyn O'Gorman und Samuel Barnet Schryver. Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen. Extrahierte oder ausgepreßte Oelsamenrückstände sowie Hanfsamen oder Kastorbohnen werden mit Erdalkali oder Magnesiumhydrat oder Magnesia oder einem Alkalisalz wie Natriumfluorid, Natriumarsenat und mit einer verdünnten Aetzalkalilösung zwecks Isolierung der Proteine behandelt. K.

Brit. Patent Nr. 153526. Eugen Knudsen in Trondjem. Verfahren zur Herstellung von Fischleim. Fischüberreste werden mit einer durch Zugeben von Zink zu schwefliger Säurelösung erhaltenen Bleichlösung behandelt, mit Kalkwasser neutralisiert und dann in Wasser gekocht. Man läßt ferner bei der Behandlung der Knochen enthaltenden Fischrückstände vor dem Bleichen und Kochen verdünnte Salzsäure darauf einwirken. K.

Brit. Patent Nr. 155398. Einar Schou und Emulsion A.-G. in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung von Anstrichen u. dgl. Man mischt ölhaltige Stoffe in einer Homogenisiermaschine mit einer wässerigen Lösung. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Brit. Patent Nr. 137115. George John Gladman in Minchinhampton, Gloucestershire. Verfahren zur Herstellung eines Holzersatzes Holzmehl, kalziniertes Magnesit und Magnesiumchloridlösung und eventuell ein Farbstoff werden gemischt und geformt. K.

Brit. Patent Nr. 12766/1914. Frank Viktor Raymond in Mount Eden bei Auckland, Neuseeland. Verfahren und Apparat zur Behandlung von Kauri und anderen Gummis. Die Gummis werden zwecks Entfernung der äußeren Inkrustation und des zerstörten Gummis auf der Oberfläche mit dem Sandstrahlgebläse behandelt unter aufeinanderfolgendem Erhitzen und Abkühlen. K.

Brit. Patent Nr. 12768/1914. Frank Viktor Raymond in Mount Eden bei Auckland, Neu-Seeland. Verfahren zur Behandlung von Kauri- oder anderen ähnlichen Gummis. Die Stoffe werden mit Wasserdampf oder Luftströmen und eventuell mit dem Sandstrahlgebläse unter Druck behandelt, wodurch die zerstörten Oberflächenschichten entfernt werden. In den britischen Patentschriften Nr. 12769 und 12770/1914 sind zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Apparate beschrieben. K.

Brit. Patent Nr. 18268 vom Jahre 1914 vom 7. August 1914. Bertram Douglas Baker in Wylde Green, Warwich, England. Verfahren zum Ueberziehen von Gegenständen mit Zelluloid oder zelluloidähnlichen Massen. Man löst Zelluloid in Azeton, Amylazetat und amerikanischem Terpentinöl und läßt die

viskose Masse stehen, bis die Luft völlig entwichen ist. Die zu überziehenden Gegenstände werden zunächst mit einer schwachen Zelluloidlösung überzogen und dann in die viskose Lösung getaucht. Fr.

Brit. Patent Nr. 2669 vom Jahre 1915 vom 19. Februar 1915. George Marlett Boddy in London. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Man vermischt Kapok mit einem Oel, beispielsweise Baumwollsalatöl, kleinen Mengen Chlorschwefel und einem schweren Kohlenwasserstoff, wie Paraffin. Das Produkt kann für sich als Kautschukersatz Verwendung finden. Man kann es auch in Mischung mit Kautschuk unter Zusatz von Schwefel, Kalk oder Magnesia vulkanisieren. Fr.

Brit. Patent Nr. 4541 vom Jahre 1915 vom 23. März 1905. Henry Debauge in Paris. Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von natürlichem oder regeneriertem Kautschuk oder anderen in Kohlenwasserstoffen löslichen Stoffen auf osmotischem Wege. Die Lösung von Kautschuk in einem Kohlenwasserstoff wird unter Rühren in einer porösen Zelle erwärmt, wobei der Schwefel durch Osmose entfernt wird. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1354401 vom 13. März 1919. John G. Jarvis. Verfahren zur Herstellung von schwer brennbaren Films aus Nitrozellulose. Man löst Nitrozellulose und Zelluloseazetat und versetzt die Lösung mit Chloralhydrat und Zinchonin oder Zinchoninsulfat. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1354725 vom 2. Januar 1920. Stewart J. Carroll und Eastman Kodak Company in Rochester, New-York. Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulosemassen. Man vermischt Nitrozellulose mit den wachsähnlichen Halogensubstitutionsprodukten des Naphthalins und Anthrazens. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1354726 vom 2. Januar 1920. Stewart J. Carrol und Eastman Kodak Company in Rochester, New-York. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseestermassen. Man vermischt Zellulosenitrat und Zelluloseazetat mit den wachsähnlichen Chlorsubstitutionsprodukten des Naphthalins oder Anthrazens, beispielsweise Tri- oder Tetrachlornaphthalin. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1355586 vom 23. Juni 1919. Mario Arosio in Mailand, Italien. Verfahren zur Herstellung eines undurchlässigen und nicht hygroskopischen Materials. Man überzieht Vulkanfiber mit einer Schicht von Zelluloid oder Azetylzellulose. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1357335 vom 30. Juni 1919. George W. Miles in Sandwich, Massachusetts. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseazetatmassen. Man vermischt Zelluloseazetat mit den aus dem Kokosnußöl erhältlichen Fettsäuren, gegebenenfalls unter Zusatz eines flüchtigen Lösungsmittels. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1357876 vom 6. Dezember 1919. Johannes M. Kessler und E. J. du Pont de Nemours & Company in Wilmington, Delaware. Verfahren zur Herstellung von Nitrozellulosemassen. Man setzt der Nitrozellulose als Weichmachungsmittel Ester von Azyloxyderivaten von einbasischen höheren Fettsäuren zu, wie die Alkylester der Mono-, Di- oder Triazetyloxystearinsäure, die Alkylester der Azetyloxyölsäure. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1360130. Maximilian Mayer, Joseph N. Wiggin und John D. Wiggin in Orange, bezw. Montclair N. J. Plastische Masse. Man mischt Talk, Gips, kaltes Wasser, Leim und eventuell Caraya-Gummi sowie Borsäure. K.

Amerik. Patent Nr. 1360356. Harry P. Bassett, Cynthiana, Kentucky. Verfahren zur Herstellung gehärteter Kaseinverbindungen. Man fällt Kasein in Gegenwart kaseinhärtender Mittel (Formaldehyd), trocknet die erhaltene plastische Masse, bis sie 18—20 Gewichtsprozent Wasser noch enthält, worauf man sie unter Erhitzen und Druck formt. K.

Amerik. Patent Nr. 1364004. Edward R. Stowel in Portland, Indiana. Plastische Masse. Die Masse besteht aus 50 Teilen Kohlenasche, etwa 10 Teilen gemahlenem Talk, 12 Teilen Natriumsilikat und Portland-Zement (auf 15 Teile des Gemisches 1 bis 2 Teile Zement). Die Masse ist leicht, wasser- und feuerfest und fest; sie eignet sich als Pflaster usw. K.

Papier, Pappe usw. (Klasse 55).

D. R. P. Nr. 334183 vom 1. Juni 1917. Dr. Rudolf Kukula in Budweis, Oesterr. Verfahren zur Herstellung von Brettchen in der Bleistiftfabrikation. Durch langwierige Versuche ist es gelungen, eine Kunstholzmasse zu finden, welche sich durch Pressen auf Bleistiftbrettchen verarbeiten läßt und welche im trockenen Zustande die erforderliche Schneidbarkeit in höherem Maße als Erlenholz aufweist. Die günstige Beschaffenheit der Kunstholzmasse wird dadurch erreicht, daß man einem bekannten Gemenge von Holzfaser mit Mineralstoffen und Wasser als Bindemittel Leim und Dextrin oder Pflanzenschleim zusetzt. Als Holzfasern nimmt man Abfälle, wie Sägespäne oder Holzschliff u. dgl., vermengt diese mit geeigneten Füllmitteln mineralischen Ursprungs, fügt Bindemittel zu und preßt die Masse ohne zu erwärmen unter mäßigem Druck in geeigneten Formen. Zur praktischen Ausführung der Erfindung geht man beispielsweise von 4 bis 5 Gewichtsteilen Holzschliff oder Sägespänen aus, welchen man eine geringe Menge reinen Zellstoff zusetzen kann und vermengt mit einem Gewichtsteil Asbest, Kieselgur oder Talk, einem Gewichtsteil Knochenleim oder Gelatine und einem Gewichtsteil Pflanzenschleim oder Dextrin unter Zusatz einer möglichst geringen Wassermenge. Die so erhaltene Masse wird ohne Erwärmung zu Tafeln gepreßt, die durchschnittlich die sechsfache Breite einer Bleistiftfassung aufweisen und ebenso wie die üblichen Brettchen weiterbehandelt werden. K.

D. R. P. Nr. 336171 vom 9. Juli 1917 (Unionspriorität: 14. Mai 18). Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder aus zerfaserten tierischen Sehnen und einem Bindemittel. Die Erfindung besteht in der Kombination des Faserstoffes, welchen man durch Zerkleinerung von animalischen Sehnen erzielt, mit in Wasser unlöslichen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Aethern der Zellulose bei An- oder Abwesenheit von weichmachenden bezw. plastisch machenden Mitteln. Dadurch ist es gelungen, eine plastische Masse herzustellen, welche tatsächlich hohe Eignung besitzt, Naturleder zu ersetzen bezw. demselben überlegen ist, oder auch als Fußbodenbelag, Wandbekleidung, Dichtungsmasse u. dgl. zu dienen, und die sich durch Haltbarkeit, Unzerreißbarkeit, Geschmeidigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse auszeichnet. Als Bindemittel kommen einfache und gemischte, in flüchtigen Lösungsmitteln lösliche Zelluloseäther, wie Alkyläther, insbesondere Aethyläther der Zellulose, Benzyläther der Zellulose usw. in Betracht. Das Mengenverhältnis des Faserstoffes zum Aether der Zellulose ist durch den gewünschten Grad der Festigkeit bedingt. Schon durch ein Verhältnis von 4 Gewichtsteilen Zelluloseäther zu 1 Gewichtsteil Faserstoff erzielt man brauchbare Festigkeitsgrade. Ein Verhältnis von 2 Gewichtsteilen Zelluloseäther zu 1 Gewichtsteil Faserstoff führt zu vorzüglicher Festigkeit. Man kann aber noch darüber hinausgehen und das Verhältnis von 1 : 1 und darüber der Herstellung zugrunde legen. Man kann die Platten auch endlos erzeugen, indem man die mit dem Faserstoff und dem weichmachenden Mittel vermischte Lösung des Zelluloseäthers auf Apparate im Sinne der Filmmaschinen zu von der Unterlage ablösbaren Häuten verarbeitet, oder indem man sie auf Kalandern endlos auswalzt, oder indem man sie durch entsprechende Schlitze in warme Luft oder Fällbäder spritzt. Man kann auch das aus den Lösungen der Zelluloseäther, dem weichmachenden Mittel und dem Faserstoff zusammengesetzte Gemisch auf geeignete Unterlagen, wie Textilstoffe, Papier u. dgl., in einer oder mehreren Schichten in bekannter Weise auftragen. Die nach dem Verfahren erzielten Produkte zeichnen sich durch eine überraschende Festigkeit und Zähigkeit, durch vorzügliche Haltbarkeit, durch große Widerstandsfähigkeit gegen physikalische und chemische Einflüsse und durch auffallende Lederähnlichkeit aus, Eigenschaften, welche sie in der Tat befähigen, Naturleder zu ersetzen. K.

D. R. P. Nr. 338054, Kl. 76b, vom 6. Februar 1920. Mechanische Weberei Altstadt G. m. b. H. in Altstadt bei Ostritz i. Sa. Vorrichtung zur Herstellung von Putzschwämmen und Papierwischern aus Textilfäden und Papierstreifen. Die Putzschwämme werden aus lose gesponnenen Textilfasern und die Papierwischer aus Papierstreifen derart gewickelt und geknüpft, daß sie ein in sich geschlossenes Gebilde darstellen. Die bisher zur Herstellung von Putzschwämmen benutzte Vorrichtung gestattet nur die jeweilige Aufwicklung eines einzigen Fadens, wenn ein gleichförmiges Gebilde erreicht werden soll. Das Aufwickeln mehrerer Fäden gleichzeitig auf eine Spule o. dgl. läßt sich nicht gleichmäßig und gleichförmig bewirken, weil bei der bekannten Vorrichtung mehrere Fäden nur als Bündel gleichzeitig aufgewickelt werden können. Die neue Vorrichtung gestattet beliebige Verminderung der für das Wickeln einer Spule aufzuwendenden Zeit bei geringer Abzugsgeschwindigkeit der den Putzschwamm oder Papierwischer bildenden, lose gesponnenen Fäden oder Papierstreifen dadurch, daß die Fäden oder Papierstreifen mehrerer Spulen getrennt über eine zwischen zu ihr parallelen Leitstäben frei drehbar angeordnete Meßwalze und zwischen den Zinken einer in Richtung der Wickelachse schwingenden Fadenführergabel hindurch zu einer aus einseitig befestigten, federnden Stäben bestehenden Aufwickeltrommel geführt und auf dieser gleichzeitig nebeneinander schraubenförmig aufgewickelt werden. Nach Erfüllung der aufzuwickelnden Fadenlänge löst die Meßwalze ein Lautsignal aus oder bewirkt bei mechanischem Antrieb dessen Abstellung, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Bremsung Schr.

Technische Notizen.

Ueber Kunsthorn „Akalit". (Eingesandt.) Bei der Darstellung eines wertvollen Kunststoffes hat der denkende und schaffende Techniker die physikalische Beschaffenheit und das Aussehen des zu ersetzenden Naturproduktes zu beachten. Er hat sich hierbei vor Augen zu halten, ob er eine Imitation oder einen vollkommenen Ersatz für ein hochwertiges Naturprodukt schaffen will. Diese Aufgabe zu lösen erfordert Geduld, Fleiß, Ausdauer und große praktische Erfahrungen, damit nicht eine minderwertige Imitation entsteht, wie solche en masse vom In- und Auslande auf den Markt geworfen werden. Der Techniker muß ferner suchen, die Mängel der Naturprodukte, wie Ungleichmäßigkeit der Form, des Aussehens und sonstiger Beschaffenheit zu vermeiden, so daß der Kunststoff auch in dieser Beziehung dem Naturprodukt überlegen wird. — Erst dann kann der Neuheiten schaffende Techniker seine Aufgabe als gelöst betrachten. Speziell auf dem Gebiete der Kunsthornerzeugung gibt es wenige

Produkte, welche diesen Anforderungen entsprechen. Ein wirklich erstklassiges Kunsthornmaterial muß z. B. das Naturhorn übertreffen, es darf nicht wie dieses faserig werden oder nach kurzer Zeit den Glanz verlieren; ähnliches gilt auch bei Steinnuß, Elfenbein, Schildpatt, allen Arten Marmor usw., die alle durch Akalit vollkommen ersetzt werden und gegenüber den Naturprodukten auch den Vorzug hat und zwar durch die gleichförmige Beschaffenheit, die das Vorarbeiten zu Platten usw. erübrigt, den geringen Abfall, das Wegfallen des nachträglichen Färbens usw. Beim Kunsthorn Akalit sind alle Fehler der Naturprodukte beseitigt und wird schon von der Fabrik aus in glatten Platten und Stäben in jeder gewünschten, die Masse ganz durchdringenden Färbung und Schattierung geliefert. Doch enthält die Farbenkarte des Werkes eine so große Auswahl von Uni und den jeweilig gewünschten Naturprodukten entsprechende Farben, daß den größten Ansprüchen damit gedient werden kann. Sollten für spezielle Zwecke besondere Farben gewünscht werden, so ist das Werk durch hervorragende Farbentechniker in der Lage den eingesandten Farbenproben entsprechendes, mustergetreues Material herzustellen.

Besondere, nicht in der Farbenkarte enthaltene Unifarben sind leicht durch organische Farben, Anilin usw. auf weiß oder hellblondes Material zu erreichen und ist wohl jeder erfahrene Drechsler mit dieser Technik vertraut. Zum Beispiel können statt heißer Anilinfarbenlösungen auch Kaltbeizen zur Anwendung kommen, wenn eine entsprechende Vorbehandlung durch Einweichen in kalter, schwacher Sodalösung oder kochendem Wasser vorangeht. Auf spezielle Anfragen gibt das Werk hierüber gerne ausführliche Auskunft.

Kunsthorn Akalit ist spezifisch sehr leicht, weil es frei von allen Surrogaten und Beschwerungsmitteln ist. Zum Beispiel wiegt eine Platte von 400×400 mm in 3 mm Stärke zirka 550 g. Es werden nun aber auch Platten im Ausmaße von 450×450 mm in Stärken von 1½—10 mm und Stäbe von vorläufig 4—25 mm erzeugt.

Ein erstklassiges Kunsthorn muß vollkommen homogen und darf nicht feuergefährlich sein. Es darf auch keinen üblen, bei der Verarbeitung gesundheitsschädlichen Geruch haben, wie so viele sich Kunsthorn nennende Produkte. Es muß sich leicht mit den gebräuchlichen Drechslerhandwerkzeugen drechseln, bohren, drehen, schleifen, polieren und erwärmt pressen und prägen lassen.

Das Kunsthorn Akalit verbindet alle genannten Vorzüge eines erstklassigen Materials. Es besitzt eine große Anforderungen entsprechende Schleif- und Polierfähigkeit und nimmt mit den handelsüblichen Poliermitteln hellsten Hochglanz an.

Die Verarbeitung des Kunsthorn Akalit ist dieselbe, wie bei den Naturprodukten und auch so wie z. B. den bei Steinnuß- und Holzknöpfen gebräuchlichen An- und Ausbohrens und Stabautomaten. Die gebräuchlichste Arbeitsmethode ist bei Knöpfen, die durch Herstellung von Rondellen mittels Kranenbohrers und Fassonfräsers oder mittelst naturhartem Schnelldrehstahl der zeitweise ungefähr 3—4 mal täglich mit Oelstein — Mississippi — nachgezogen wird. Gute Werkzeuge sind, wie für jede Fabrikation immer am vorteilhaftesten, weil hierdurch ein rationelleres und sauberes Arbeiten ermöglicht wird, als mit dem alten abgestumpften Werkzeug. Soll das Kunsthorn Akalit gepreßt, geprägt oder gebogen werden, so wird dies einige Zeit in kochendes Wasser oder heißes Oel gelegt, bis es eine lederartige Beschaffenheit erlangt hat. Es nimmt in diesem Zustand leicht die gewünschte Form an, die es nach dem Erkalten auch beibehält. Ist der Gegenstand schon poliert gewesen, so kann man eventuell etwas nachpolieren und erhält schnell wieder besten Hochglanz. Es sind dies Manipulationen, die jedem erfahrenen Drechsler usw. bekannt sein dürften.

Das Kunsthorn Akalit eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Knöpfen, Kämmen und Haarschmuck, Agraffen, Schnallen, Armbändern, Bijouteriewaren und Perlen, Schirm-, Stock- und anderen Griffen, Messer- und Bürstenschalen, Damenhandtaschendeckeln, Maniküren und anderen Instrumenten, Klaviertasten usw., Kontorartikeln, Füllfederhaltern, Brieföffnern, Pfeifen- und Zigarettenspitzen, Bilderrahmen und Galanteriewaren, Türschützern, Möbel- und Zimmerdekorationen, Wandtäfelungen, ebenso auch für elektrotechnische Artikel und Vieles mehr. Akalit hat eine elektrische Durchschlagsfestigkeit von zirka 10000 Volt pro Millimeter.

Das Kunsthorn Akalit wird von der Versandabteilung „Akalit" Kunsthornwerke A.-G, Wien I, Wipplingerstraße 6 in den Handel gebracht. Die Fabrik befindet sich in Brunn a. G. bei Wien.

Vegetabilische Perlen. (Nachdruck verboten.) Nicht nur die Muschel allein genießt den Vorzug, Perlgebilde in sich zu bergen, sondern wir finden auch perlähnliche Formen freiliegend in den Höhlungen von Kokosnüssen und anderen vegetabilischen Schalenfrüchten. Selbstverständlich zeichnen sich diese vegetabilischen Perlen niemals durch jenen Strahlenglanz und Farbenschiller aus wie die echten Perlen, dessenungeachtet werden sie aber bei den Nadschas in Ostindien als kostbare Naturgeschenke wegen ihres seltenen Vorkommens ebenfalls sehr geachtet und hochgeschätzt. Diese Perlformen bestehen im wesentlichen ebenfalls aus kohlensaurem Kalk und stickstoffhaltigen organischen Substanzen Sie erreichen zuweilen eine Größe von 5—8 mm, zeigen einen weit niederen Härtegrad und unterscheiden sich auch im inneren Aufbau von den echten Perlen dadurch, daß die die echte Perle kennzeichnende Perlmuttersubstanz fehlt, bezw. durch stickstoffhaltige organische Substanzen ersetzt ist. Dadurch kommen sie im äußeren Aussehen eher einem Fruchtkerne näher, der eine auffallend glatte, etwas irisierende Oberfläche auf-

näher, der eine auffallend glatte, etws irisierende Oberfläche auf-formen ist man noch im Unklaren. Einzelne Forscher wollen diese Gebilde als pflanzenartige Auswüchse betrachten, die durch Insektenstiche hervorgerufen werden, andere wiederum versuchen die Gebilde auf Ausschwitzungen der Pflanzen selbst zurückzuführen, da man beobachtet haben will, daß speziell dort solche Perlkerne gefunden wurden, wo die Kokosnuß durch äußere Einflüsse wie Mineralien oder Pflanzenteile beschädigt und also in ihrer Entwickelung an der betreffenden Stelle gehemmt wurde. Worauf nun aber immer die Entstehung dieser Perlen zurückzuführen sein mag, sicherlich bilden sie ein auffäliges Naturprodukt, so daß wir also auch begreifen können, wenn diese Gebilde ebenfalls von den ostindischen Bewohnern geschätzt und vielfach auch als Schmuck getragen werden. Ist doch ihr Materialglanz ebenfalls echt und dauerhaft. Hinsichtlich der Farbe muß erwähnt werden, daß man bereits die unterschiedlichsten Tönungen angetroffen hat. Vorherrschend scheinen jedoch die gelblichweißen, mit einem Stich ins Rosenrote gehenden Perlen verbreitet zu sein, die beim Tragen nachdunkeln sollen. Jedenfalls wäre für den Naturforscher hier eine wichtige, dankbare Aufgabe gegeben, uns auch in dieser Hinsicht über das Vorkommen, die Entstehung und Verbreitung solcher vegetabilischen Perlgebilde weiteren Aufschluß zu geben, da die bisher über dieses Naturprodukt kursierenden Angaben und Berichte keinerlei feste Anhaltspunkte und Erklärungen bieten. P.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

8h, 7. Z. 12293. Rudolf Zimmermann, Tannenbergsthal i. Vogtl. Vorrichtung zum einseitigen Ueberziehen von Geweben. Zus. z. Pat. 324319. 22. IV. 21.

23c, 1. T. 23982. Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Schmierölen, Lederfett, Kunstvaseline, lanolinartigen Stoffen oder dergl. aus mineralischen, tierischen oder pflanzlichen Oelen. 21. V. 20.

39b. 6. L. 49648. Dr. Gustav Leysieffer, Troisdorf b. Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von wärmebeständigen Formstücken aus Zelluloseäthern. 10. 1. 20.

57b, 6. S. 55418. Société Anonyme La Cellophane. Paris. Verfahren zur Herstellung empfindlicher Filme für photographische Zwecke. 26. I. 21.

Erteilungen:

12o, 11. 341654. Dr. Carl Thieme, Zeitz. Verfahren zur Reinigung von Naphthensäuren und deren Salzen. 8. XI. 17.

22h, 1. 341693. Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges., Bochum, und Dr. Siegfried Hilpert, Bonn. Verfahren zur Gewinnung eines ganz oder größtenteils in Benzol löslichen Harzes durch Aufarbeitung von Rohbenzol oder Benzolvorerzeugnis. 11. IV. 17.

23c, 1. 341686. Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co. Akt.-Ges., Mannheim-Waldhof. Verfahren zur Herstellung von Schmierölen. 6. III. 15.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales**, (München)

2. Novemberheft 1921

Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.2 f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26, für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München C. 2, Weinstr. 2/III.

11. Jahrg. Nr. 22

INHALT:

Neue Zelluloid- und Zellonverbindungen mit Kautschuk und mit Oelen.

Von Dr. Rudolf Ditmar (Graz).

In der deutschen Chemikerzeitung habe ich über zwei neue elastische Massen, den „Zelluloidkautschuk" und den „Zellonkautschuk" berichtet[1]), in der Zeitschrift für angewandte Chemie über „die Herstellung von Zelluloid- und Zellonöllack mit Hilfe von Tetralin und Hexalin"[2]). Diesen meinen neuen Körpern lagen zwei bedeutende Erfindungen zugrunde:

1. Die Hydrierungsprodukte des Naphthalins und Phenols, ihre Analogen und Homologen durch die Tetralingesellschaft.
2. Die Plausonsche Kolloidmühle und Reibkolloidmühle.

In den Hydrierungsprodukten des Naphthalins (Tetralin, Tetralin-Essenz, Tetralin extra) und Phenols (Hexalin, Hexalinformiat, Hexalinazetat, Heptalin, Heptalinformiat, Heptalinazetat) sind die Kautschukkohlenwasserstoffe (Kautschuk, Guttapercha, Balata usw.) glatt bei gewöhnlicher Temperatur löslich, die nitrierten Zellulosen schwerer, aber doch unter Anwendung verschiedener Kunstgriffe. Damit haben wir für die Kautschukkohlenwasserstoffe und nitrierten Zellulosen gemeinsame Lösungsmittel und können dann durch innige Homogenisierung der beiden gleichartigen Lösungen die beiden Stoffe vereinigen ohne Ausfällungen, was bisher nicht möglich war, wenigstens nicht mit Stoffen, welche der Großtechnik in jeder Menge zur Verfügung stehen.

Bedeutend schwieriger gestaltet sich die Auflösung der Azetylzellulosen in den genannten Hydrierungsprodukten. Hierfür leistet uns die Plausonsche Kolloidmühle die besten Dienste. Zerschlägt man die Azetylzellulosen in der Plausonschen Kolloidmühle auf kolloide Korngröße, so erhält man in den Hydrierungsprodukten des Naphthalins und Phenols Azetylzellulosensuspensionen, welche Lösungen gleichkommen. Diese kann man dann leicht mit den Kautschukkohlenwasserstofflösungen homogenisieren. Ein sich auf diese Darstellungsweise beziehendes Patent zur Herstellung von Zellonkautschuk und Zellonöllack wurde von mir angemeldet.

In Ländern, wo die gewöhnlichen Kautschuklösungsmittel[3]) leichter und billiger beschaffbar sind als die Hydrierungsprodukte des Naphthalins und Phenols, kann man nach der Methode der Zertrümmerung der Azetylzellulosen auf kolloide Korngröße auch mit allen anderen Lösungsmitteln für Kautschuk, wie mit Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan, Trichloräthan, Tetrachloräthan, Dichloräthylen, Naphthensäuren, Braunkohlenteeröl usw. arbeiten. Manche dieser Lösungen haben vor den genannten Hydrierungsprodukten der Tetralingesellschaft den Vorteil, daß sie rascher verdunsten und daher schneller einen Film oder festen Lack geben.

Je nach den angewandten Mengenverhältnissen zwischen Kautschukkohlenwasserstoffen und Zellulosen kann man die verschiedensten Zwischenprodukte an Elastizität erhalten. Man kann auf die geschilderte Art nicht bloß Kautschuk mit Zelluloid, Zellon usw. verbinden, sondern auch mit allen Oelen und mit allen Stoffen, welche sich in der Plausonschen Kolloidmühle auf kolloide Korngröße zertrümmern lassen. Man kann also beispielsweise einen Zellonölkautschuk, einen Zellonölholzkautschuk, einen Holzharzkautschuk, einen Lederzellonkautschuk, kurz alle möglichen Varianten von beliebiger Elastizität herstellen. In Stuttgart ist eine Gesellschaft in Gründung, welche alle diese Stoffe allmählich herstellen wird.

Diese Produkte brauchen im Gegensatz zu Kautschuk nicht vulkanisiert werden und eignen sich je nach ihrer Zusammensetzung zur Herstellung von elastischen Films, Lacken, Stockgriffen, Knöpfen, Isolierungen (Zellonglimmerkautschuk), Schuhsohlen, wasserdichten Stoffen, nicht zerschlagbaren Fenstern, künstlichen Perlen (Zellonperlmutterkautschuk), Pergamentpapierersatz usw.

[1]) Chem. Ztg. 1921, Nr. 102. Ref. S. 172 dieser Nr.

[2]) Ztschr. f. angew. Chem. Nr. 75, 34. Jahrg. 1921.

[3]) Allgemeine Automobilztg. Berlin. Verl. Klasing & Co. XXII. Jahrg., Nr. 40a vom 2. Okt. 1921, S. 58 ff.

Verwendungen der Zellstoff-Ablaugen.

Von Louis Edgar Andés. (Schluß.)

Es hat sich erwiesen, daß im allgemeinen aus 100 g Zucker in den Ablaugen etwa 55 Prozent wasserfreier Alkohol erhalten werden kann, so daß sich die Ausbeute an Alkohol aus den Ablaugen in mittleren Fällen auf 1,0 Volumprozente beläuft. Die höchste bisher erreichte Ausbeute beträgt etwa 1,5 Volumprozente.

Die Abscheidung des Spiritus aus der vergorenen Maische gestaltet sich bei Benützung moderner Destillierapparate nicht schwierig, aber es ist notwendig, die in der vergorenen Ablauge noch manchmal enthaltenen flüchtigen organischen Säuren, vor allem die Ameisensäure, aus den Alkoholdämpfen zu entfernen, was in billiger und einfacher Weise durch Sodalauge, mit der die Kolonnen beschickt werden oder durch Sodafilter geschieht.

Die erhaltenen Destillationsprodukte scheidet man auch hier in Vorlauf, Hauptdestillat und Nachlauf. Die Hauptmenge des bis 70° übergehenden Vorlaufes ist Azetaldehyd, in geringen Mengen finden sich Azeton und Aetherarten vor. Die Vorlaufprodukte machen etwa 3 Prozent der Spiritusmenge aus. Die Nachlaufprodukte sind Fuselöle, die vornehmlich aus Butyl-, Isobutyl- und Amylalkohol bestehen und deren durch Entfuselungsapparate abgeschiedene Menge sich auf rund 1 Prozent der Spiritusmenge beläuft.

Das Hauptdestillat, der Sulfitsprit, kann leicht in einer Stärke von 96 Volumprozent gewonnen werden. Er stellt eine wasserklare, farblose Flüssigkeit dar, die schwach nach Fuselöl und Aldehyd riecht. Die Menge der Fuselöle beträgt rund 1/4 Prozent und ist wesentlich kleiner als im Rohsprit aus Bodenfrüchten. Anderseits enthält Sulfitsprit erhebliche Mengen Methylalkohol, im Mittel 3 Prozent. Hierdurch ist Sulfitsprit schon von seiner Darstellung her vergällt und für jeden Genuß unbrauchbar.

Die entgeistigte Maische unterscheidet sich von der neutralisierten Lauge nur insoferne, als sie Hexosane nicht mehr enthält. Sie wird meistens durch Einleiten in Gewässer beseitigt. Die Vermutung liegt nahe, daß durch die alleinige Entziehung der Hexosen nur in geringem Maße die Schädlichkeit der Ablauge vor allem hinsichtlich Pilzwucherungen in den Gewässern verhindert wurde. Praktische Erfahrungen und Untersuchungen haben jedoch dargetan, daß irgendwelche größere Schwierigkeiten in dieser Hinsicht nicht zu gewärtigen sind.

Gleichzeitig mit der Alkoholdarstellung kann auch die Gewinnung von Azeton verbunden werden. Nach N. W. White und J. D. Rue (Zeitschrift für angewandte Chemie 1916, II. S. 343) können konzentrierte Schwarzlaugen von der Zellstoffgewinnung so destilliert werden, daß sie 31 l Alkohol und Azeton pro Klafter im Kocher verarbeiteten Holzes liefern. Die Ausbeute aus weichem Holz, z. B. Linde, ist ebenso gut wie die aus hartem, beispielsweise Buchenholz. Die Kalziniervorrichtungen ersetzt man durch Retorten, in denen man die Lauge bei etwa 60° F destilliert. Wird eine Lauge von 40° Bé destilliert, so enthält das Destillat ungefähr 4,4 Volumprozent Alkohol und Azeton, keine Säure und ungefähr 11,2 Prozent Teer, der etwa 50 Prozent Phenole enthält. Basset führt aus, daß von den verschiedenen Verfahren zur Darstellung von Azeton dasjenige aus Holz, Zucker, Gummi, durch trockene Destillation mit der achtfachen Menge Aetzkalk übersehen worden zu sein scheint. Durch langsames Anheizen der Masse während 10 Stunden bis auf die erforderliche Temperatur und schnelle Entfernung der entwickelten Gase durch Wasserdampf oder Kohlensäure gelingt es, auch mit 2 1/2 Teilen Aetzkalk auf 1 Teil trockenes Holz (Sägespäne) eine gute Ausbeute an Azeton und höheren Ketonen zu erhalten. Es kann auch Sulfitzelluloselauge verwendet werden, die man eindampft, mit dem Kalk mischt, fertig trocknet, zerkleinert und erhitzt.

Wird die Sulfitablauge, die bei einem spezifischen Gewicht von 1,05 etwa 16 Prozent gelöste Stoffe, darunter 0,32 Prozent freie schweflige Säure enthält, eingedampft, so erhält man ein technisch verwertbares Produkt, in Form einer dicken, sirupösen Flüssigkeit oder einer festen Masse, die nach dem Verfahren von Doktor Trainer den gesetzlich geschützten Namen „Zellpech" erhalten hat. Geschieht das Eindampfen in eisernen Gefäßen (Chem. Revue 1912), so muß die schweflige Säure zuerst durch Kalkmilch neutralisiert werden, während in kupfernen Gefäßen ohne weiteren Zusatz eingedampft werden kann. Die Kalkmilch hat die Unannehmlichkeit im Gefolge, daß die Leitungen sich leicht verstopfen und daß die Laugen oder das Zellpech für manche Zwecke weniger wertvoll werden und für die Brikettierung von Gichtstaub ist der vorhandene Kalk erwünscht. In den Anlagen wird das Eindampfen in Apparaten nach Kestnes bewirkt, welche in sechs Stufen mit Unterdruck arbeiten. Nach drei Stunden hat die Lauge eine Konzentration von 35° Bé erreicht. Soll die eingedickte Lauge weiter auf festes Zellpech verarbeitet werden, so wird sie in dampfgeheizte Trommeln gebracht. In der ersten Trommel schreitet die Konzentration weiter bis zu 60° Bé, während in der zweiten festes Zellpech erhalten wird. Die eingedickte Lauge (Sulphite Liquor) hat eine Dichte von 35° Bé und besteht aus ungefähr 28,9 Prozent Wasser, 14,0 Prozent unlöslichen Stoffen und 57,1 Prozent löslichen Substanzen. Die organischen Stoffe sind wasserlöslich und können in tanninähnliche und andersartige unterschieden werden. Das feste Zellpech ist eine durchscheinende Substanz von dem Aussehen des Kolophoniums und vollkommen in Wasser löslich, wird in der Hitze nicht weich, sondern zersetzt sich und verbrennt schließlich ohne Qualm und Geruch zu entwickeln. Chemisch läßt sich das Zellpech nicht restlos identifizieren. Man kommt wohl am nächsten, wenn man annimmt, daß es aus Zersetzungsprodukten des Lignins und anderer Substanzen des ursprünglichen rohen Holzstoffes zusammengesetzt ist.

Die von Thoms in Hamburg ausgeführte Untersuchung hat ergeben:

	Prozente	Das ist auf 100 Teile aschen- und wasserfreie Substanz berechnet: Prozente
Wasser	11,32	
Asche	15,03	
Kohlenstoff	36,21	49,17
Wasserstoff	4,44	6,03
Schwefel	3,32	verbrennbar 4,51
Stickstoff	0,43	0,58
Sauerstoff	29,25	39,71
	100,00	100,00
Fixer Kohlenstoff	25,70	34,89
Flüchtige Anteile	47,95	65,11
Brennbare Substanz	100,00	100,00
Heizwert des Holzes	31,66	

P. S. gleich 4391 Wärmeeinheiten.

Zusammensetzung und Heizwert kommen also denen des Holzes ziemlich gleich. Das Zellpech ist demnach, als Brennstoff betrachtet, ein holzähnlicher Körper, der die Eigenschaft aufweist, im Wasser löslich zu sein.

Die technische Verwertung des Zellpeches beruht vor allem darauf, daß es eine hohe Bindekraft (Klebe-



kraft) besitzt, durch welche es sich in hervorragender Weise zu den Zwecken der Brikettierung eignet. Der Begriff „Brikettierung" beschränkt sich dabei nicht nur auf die eigentlichen Brennstoffe — Kohle — sondern erstreckt sich auch auf die neuerdings zu Bedeutung gelangte Brikettierung von Metallen.

Gegenüber dem bei der Brikettierung hauptsächlich verwendeten Steinkohlenteerpech weist das Zellpech den Vorzug auf, größere Bindefähigkeit zu besitzen, so daß eine geringere Menge davon hinreicht und daß es ohne Entwicklung von Rauch und Ruß verbrennt, wie auch der aus ihm sich entwickelnde Staub beim Einatmen nicht nachteilig einwirkt. Demgegenüber steht die Wasserlöslichkeit als Nachteil in erster Linie, der geringere Heizwert und endlich der Preis von etwa 40 Mark (zu jener Zeit) pro Tonne, welcher dem des Teerpeches ziemlich gleichkommt. Letzterer Grund wird jedoch dadurch zum Teil behoben, daß der Zusatz von Zellpech zur Kohle — Feinkohle — mit 5 Prozent geringer ist, als der von Teerpech mit 7—10 Prozent.

Wenn der Verbrauch der Briketts bald nach der Herstellung erfolgt, erleidet der Heizwert ebenso wie auch die damit verbundene Wasserunbeständigkeit, bzw. Lagerfähigkeit, keinen erheblichen Nachteil. Es sollen aber Versuche im Zuge sein, die angeblich gute Erfolge zeitigten, entweder das Material an sich oder die fertigen Briketts nachträglich wasserunlöslich und damit auch lagerbeständig zu machen. In erster Linie dürfte das Zellpech geeignet sein für die Brikettierung der sogenannten Waschberge: das sind große Halden von den bei der Aufbereitung abfallenden aschenreichen Koks- und Kohlenabfällen, welche noch einen bedeutenden Brennwert besitzen und der sich auch beispielsweise in Generatoren sehr gut ausnützen läßt. Derartige Kohlenaschebriketts mit Zellpech als Bindemittel sind denn auch bereits mit Erfolg verarbeitet worden. Das Zellpech bietet gerade für diese Art von Briketts den Vorteil, daß es besser im Feuer steht und dadurch ein zu frühes Zerfallen des Briketts verhindert. Ziemlich umfangreich ist bereits die Brikettierung von Metallen mittels Zellpeches in Angriff genommen worden und handelt es sich hierbei um den sogenannten „Gichtstaub", welcher beim Hochofenprozeß in großen Mengen abfällt und vermöge seines großen Gehaltes an Eisen einen hohen Wert aufweist. Es werden von der in der Nähe der Zellpechfabrik gelegenen Gewerkschaft Deutscher Kaiser zu Bruckhausen bereits täglich ungefähr 180 Tons Gichtstaub mit einem Zusatz an Zellpech von ungefähr 4,5 Prozent brikettiert. Zur Möllerung des Hochofens werden etwa 15 Prozent solchen Gichtstaubes zugegeben, der überdies den Fortgang des Hochofens günstig beeinflußt, da das Zellpech ein hervorragendes Reduktionsmittel darstellt und die Briketts große Sturzfähigkeit aufweisen. Daneben findet auch die eingedickte Lauge vielfach Verwendung. Im besonderen präparierten Zustande, entschwefelt, stellt sie ein gutes Mittel zur Straßenstaubbekämpfung dar, sogenannter „Dusterit" (siehe an vorangegangener diesbezüglicher Stelle).

Auch über die Verwendung der eingedickten Lauge als Gerbmittel liegen, allerdings nicht zuverlässig, Berichte vor.

Dem Zellpech kommt eine hohe wirtschaftliche Bedeutung zu. Da man aus 10 kg ursprünglich im Betrieb abfallender Lauge ein Kilogramm Zellpech gewinnt, so würden sich für die ausgedehnte Zellstoffindustrie Deutschlands allein pro Jahr mindestens 500,000 Tons Zellpech ergeben, wenn alle abfallenden Laugen diesem Zwecke zugeführt werden würden.

Ueber das als „flüssiges Harz", auch als „Tallöl" (von Tall, schwedischer Name für die Kiefer oder Föhre) bezeichnete, bei der Zellulosedarstellung erhaltene Abfallprodukt wurde wiederholt von verschiedenen Seiten berichtet und finden sich folgende Angaben. Es ist ein ziemlich dünnflüssiges, dunkelbraunes Oel (?), welches bei 20° Kälte noch nicht erstarrt, sich leicht in Alkohol, Aether, Azeton, nicht vollständig in Benzin und Terpentinöl löst. In dünner Schicht auf Glas gestrichen, bleibt es monatelang weich, hingegen erhärten seine Schwermetallsalze schnell und lösen sich in Benzin und Terpentinöl. Die Aehnlichkeit des Tallöles mit Kolophonium ist aus dem nachstehenden Konstanten ersichtlich. Spezifisches Gewicht bei 15° C gleich 0,997, Säurezahl gleich 163, Verseifungszahl gleich 179, Jodzahl gleich 118. Fahrion fand bei der Untersuchung des Produktes: Säurezahl gleich 162,6, Jodzahl gleich 141,2, Verseifungszahl nicht konstant, mit dem Ueberschuß und der Einwirkungszeit des Alkali wachsend. Das aus der Säurezahl berechnete Molekulargewicht 343,4 ist zu hoch, da im Harz auch Neutralstoffe enthalten sind. Aus weiteren Untersuchungen schließt er, daß das Tallöl wirklich dem Kolophonium nahesteht und hauptsächlich eine oder mehrere Harzsäuren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ enthält, sowie daß eine dieser Säuren fest ist, somit das Tallöl als eine Lösung einer festen in einer flüssigen Harzsäure zu betrachten sei.

Weiterhin wird eine klebrige, undurchsichtige, dunkelbraune Masse von salbenartiger Beschaffenheit und harzigem Geruch als „flüssiges Harz" bezeichnet, die nach Angaben ein Nebenerzeugnis von Sulfatzellstoff aus Nadelhölzern ist und bereits zum Leimen von Papier Anwendung findet. Die chemische Untersuchung ergab bei einer Säurezahl von 129,4 und einer Verseifungszahl von 134, 66,2 Prozent Harzsäuren (Molekulargewicht 313, Jodzahl 144), 8,65 Prozent harzsaures Alkali (Harzseife) und im übrigen nicht näher bestimmbare harzige Anteile. Demnach handelt es sich bei diesem Produkt um ein in der Hauptsache aus Harz, Harzsäuren und Harzseife bestehendes Gemisch. Die Seife, die eine Harz-Natronseife darstellt, weist den Charakter einer weichen Schmierseife auf. (Nachrichtenblatt für Zollstellen.)

Dr. H. Wolff macht in der „Farbenzeitung 1918" über Tallöl oder flüssiges Harz die nachstehenden Angaben: Es handelt sich hier um eine harzähnliche Substanz, die flüssig oder zähe ist; die Färbung schwankt zwischen schmutzigbraun bis schwarz. Meist enthält das Tallöl etwas Wasser emulgiert. Das vom Wasser befreite Produkt hat eine Säurezahl von etwa 110 bis 145, die Jodzahl ist außerordentlich schwankend, so daß bei den wenigen in der Literatur zu findenden Angaben und den eigenen Ermittlungen Wolffs Grenzen für die Jodzahl nicht angesetzt werden können. Das Tallöl läßt sich durch Verkochen mit Trockenstoffen zu einer firnisähnlichen Flüssigkeit verarbeiten, deren Konsistenz durch zugefügte Lösungs-, bzw. Verdünnungsmittel regulierbar ist. Ein solcher „Firnisersatz" trocknet recht gut, allerdings glanzlos und mit dunkler Färbung. Eine größere Rolle hat das Tallöl, das früher, soweit Wolff bekannt ist und was bei den ihm zugänglichen Proben auch der Fall war, von den skandinavischen Staaten als Abfallprodukt der Zellulosefabrikation eingeführt wurde, nicht gespielt. Wo es etwa vorhanden ist, dürfte dieses chemisch dem Kolophonium verwandte Produkt zur Herstellung von Firnisersatz ganz gut zu gebrauchen sein.

K. Lorentz berichtet in „Der chemisch-technische Fabrikant" vom 14. Juni 1916: Flüssiges schwedisches Harz kann in manchen Fällen als Ersatz für amerikanisches Harz Verwendung finden, zeigt jedoch unangenehmen Geruch. Es wurde früher als ein wertloses Nebenprodukt der Zellstofferzeugung weggeworfen, dann aber wurde es gekauft, die Nachfragen stiegen und es stand schon im Jahre 1915 hoch im Preis; 1916 bezahlte man schon 90 Mark für 100 kg.

Lorentz gibt an, daß bei der Zellstofferzeugung



dieses Harz als seifige Masse auf der sogenannten Schwarzlauge schwimme, und es wird durch Zusatz von Säure daraus abgeschieden. Man erhält nach den zwei zur Zellstoffherstellung üblichen Verfahren (Sulfat- und Sulfitprozeß) auch zwei verschiedene Harzsorten: besseres Sulfatharz von hellbraunem, mattem Aussehen, etwas körnig, an der Luft allmählich schwarz werdend, mit fäulnisartigem Geruch, in Wasser unlöslich; Sulfitharz ist kaum als Harz anzusprechen, enthält Schwefelsäure gebunden sowie größere Mengen Schwefel und zeigt eine hohe Verseifungszahl, eine sirupöse, zähe Beschaffenheit, süßlich-säuerlichen Geruch, besitzt trocknende Eigenschaften, überzieht sich an der Luft bald mit einer Kruste und weist eine gewisse Klebrigkeit auf. Es könnte (nach Lorentz) in der Lack- und Firnis-, Leimfabrikation, besonders aber in der Fabrikation von Wagenschmiere, Treibriemenpräparaten und Fliegenleim Anwendung finden, doch müßte es einer Reinigung unterworfen werden. Von Lorentz wurde das Sulfitharz näher untersucht; es läßt sich durch Destillation, durch Kochen mit Schwefelsäure, durch Behandeln mit starkem Salzwasser und Kalkmilch, auch durch Verseifen und Auswaschen reinigen. Gebleicht kann es mit Chlorkalk, bezw. Chlorgas werden. Die folgenden Werte wurden festgestellt: Spezifisches Gewicht gleich 0,997 bei 15° C, leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Azeton, Eisessig und Ammoniak, fast völlig löslich in Terpentinöl und Benzin (geringer gelbbrauner Rückstand), Säurezahl 163, Verseifungszahl 154 bis 179, Aetherzahl 16, Jodzahl 118; im flüssigen Harz sind enthalten: Sylvin, Palmitin, Oel- und Linolensäure, Phytosterin; der Siedepunkt liegt bei 270° C bei 40 mm Quecksilbersäule. Bei der Destillation des Sulfitharzes ist hohe Temperatur anzuwenden. Gefäße aus Kupfer, Zink und Eisen werden hiebei stark angegriffen. Immerhin erscheint das flüssige schwedische Harz aus der Zellstoffherstellung wichtig genug, eingehender geprüft zu werden, um es vielleicht in die Ersatzmittelindustrie mit Erfolg einführen zu können.

Nach einer anderen Quelle erhält man das Tallöl beim Kochen von Kiefernholz mit Sulfatlauge, auf dieser schwimmend, gelb gefärbt, an der Luft rasch an der Oberfläche sich schwärzend. Mit warmem Wasser erhält man eine dunkelbraune Lösung, aus der Säure eine graue Masse, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur zu dickflüssigem Oel wird. Die Untersuchung des Oeles durch H. Bergström ergab die Anwesenheit von Palmitinsäure, wahrscheinlich Oelsäure und Linolensäure sowie Harzsäure. Die Fettsäuren sind wahrscheinlich an Glyzerin gebunden, das Fett ist im Kiefernholz in größerer Menge (diese Behauptung wurde auch in jüngster Zeit von anderer Seite, beispielsweise von Besemfelder aufgestellt), zirka 0,3 bis 1,5 Prozent, als im Fichtenholz (etwa 6,5 Prozent) enthalten. Der Fettgehalt des Splintholzes ist größer als der des Kernholzes. Die Konstanten der dicken, klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit werden wie folgt angegeben: Säurezahl 163, Verseifungszahl 172,9, Unverseifbares 9,6 Prozent. Das Molekulargewicht wäre bei den 89,4 Prozent betragenden Säuren 387. Mineralstoffe und Seife konnten nicht festgestellt werden.

Ein ebenfalls aus Schweden eingeführtes derartiges Produkt bestand nach dem Gutachten eines Zollamtschemikers aus einem Gemisch von etwa 50 Prozent flüssigen Fettsäuren, 37 Prozent Harzsäuren und 7 Prozent neutraler Seife oder 14,9 Prozent saurer Seife und ist daher als ein Gemisch von Oelsäuren, Harzsäuren und Harzseife anzusprechen.

Aus allen vorstehenden Angaben läßt sich der Schluß ziehen, daß die als „flüssiges Harz", bezw. „Tallöl" bezeichneten Abfallprodukte durchaus nicht einheitlicher und gleichmäßiger Beschaffenheit sind, daß vielmehr Produkte vorliegen, die entweder das reine Abfallmaterial darstellen oder aber aus diesem durch Verarbeiten mit Alkali, zumeist Natron, hergestellt sind. Bei der zuletzt angegebenen Untersuchung heißt es noch: die vorliegende Ware unterscheidet sich vom Tallöl nur durch ihren Gehalt an Alkali, der mit einem Teile der Säuren zu Seife gebunden ist.

Professor Dr. Carl G. Schwalbe stellt fest, daß die Ungleichmäßigkeit des Tallöles von dem sehr verschiedenen Harz- und Fettgehalt der Nadelholzarten herrührt. Das Material wird mit Lauge gekocht, die etwa 6 Prozent Aetznatron und 2 Prozent Schwefelnatrium enthält, dabei verseift und als Schwarzlauge abgeschieden. Beim Kochen bilden sich stark riechende Stoffe, Merkaptane und Sulfide, die der Harz- und Fettmasse anhaften. Außer dem Tallöl wird während des Kochvorganges noch unreines, schlecht riechendes Terpentinöl, eine Art Kienöl (als Sulfatterpentinöl bezeichnet) gewonnen, das angeblich durch angemessene Rektifikation in besser riechende Terpentinöle umgewandelt werden kann (Sulfatterpentinöl ist eine übelriechende, dabei aber doch Kienölgeruch zeigende Flüssigkeit, die hinsichtlich der Verdampfungsfähigkeit, also dem Trocknen, weit hinter den normalen Terpentinölen zurücksteht und wegen dieses Umstandes wie auch des Geruches beispielsweise in der Lackfabrikation und in der Anstreicherei bisher eine Verwendung nicht gefunden hat). Nach Schwalbe wird bei dem Prozeß Tallöl überhaupt nicht gewonnen, da für das Verfahren sehr harzreiche Hölzer überhaupt nicht in Frage kommen, da sie von der sauren Flüssigkeit nicht durchdrungen werden. Fichte und Tanne, wie auch Aspe weisen nur einen durchschnittlichen Fettgehalt von 1 Prozent gegenüber 3 bis 8 Prozent (?) bei den Kiefern(Föhren)arten auf und müssen daher als harzarm bezeichnet werden. Die Sulfitkochung wird mit Kalziumbisulfitlösung (Kalk in wässeriger schwefliger Säure) durchgeführt; es entstehen während der Kochung geringe Mengen eines ätherischen Oeles, des Cymols, das durch chemische Vorgänge aus dem ursprünglich in geringen Mengen vorhandenen Terpentinöl hervorgeht. Allenfalls könnte man das Cymol mit dem bereits genannten Sulfatterpentinöl, niemals aber mit dem Tallöl in Parallele setzen.

Zweifelsohne haben die Erfahrungen der letzten fünf Jahre dargetan, daß den Ablaugen der Zellstofferzeugung, nach welchem Verfahren immer gearbeitet werden möge, eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zukommt, wenn sie auch nicht unter allen Umständen für alle hier gebrachten Verwendungszwecke in Frage kommt. Als ein Abfallprodukt, welches in so außerordentlich großen Mengen zur Verfügung steht, ist es wichtig, daß sich doch eine Verwertung herausgestellt hat, die große Werte zu erhalten vermag.

Referate.

Dr. Rudolf Ditmar, Zelluloidkautschuk und Zellonkautschuk, zwei neue elastische Massen. (Chemikerzeitung 1921, Nr. 102, S. 819.) In den Hydrierungsprodukten des Naphthalins und den Hydrierungsprodukten der Phenole haben wir ein Mittel, den lang gesuchten Zelluloidkautschuk und Zellonkautschuk herzustellen. Der Vorgang dabei ist folgender: Zelluloidfilms oder Zellonfilms werden in einen Universal-Knet- und Mischapparat Werner-Pfleiderer, Spezialkonstruktion „Gummilösung", gebracht, mit Hexalin übergossen und solange geknetet, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Derselbe Vorgang wird mit einem Plantagenkautschuk, z. B. mit Smookes Sheets oder Zeylon-Crêpegummi, in einem zweiten Werner-Pfleiderer durchgeführt. Sowohl Kautschuk wie Zelluloid und Zellon lösen sich in jedem Verhältnis mit dem Hexalin, nur muß man darauf achten, daß man nicht zu dicke Quellungen erhält, weil allzu viskose Massen schwer durchzuarbeiten sind. In einem dritten Werner-Pfleiderer werden dann die beiden Lösungen zusammengearbeitet, bis eine gleich-



mäßige Lösung entstanden ist. Streicht man diese Mischung auf Glasplatten und läßt das Lösungsmittel verdampfen, so erhält man den schönsten Zelluloidkautschukfilm, mit allen hervorragenden Eigenschaften dieses neuen Produktes (insbesondere die große Elastizität). Durch Verbindung mit einer weiteren neueren Errungenschaft auf kolloidchemischem Gebiete kann man diesen neuen Massen die allerschönsten Färbungen mit anorganischen Farben, z. B. mit Ocker, geben. Das Anwendungsgebiet dieser neuen elastischen Massen in Industrie und Technik ist unbegrenzt. Durch Einmischen von kolloidem Glimmerstaub in die Kautschuk-Zellon-Hexalin-Lösung und Verdampfung des Hexalins, welches dabei zurückgewonnen wird, erhält man Isoliermassen mit höherem Isolationsvermögen. Die auf diese Weise gewonnene Isoliermasse läßt sich in jeder Stärke vom dünnsten Film bis zur stärksten Platte herstellen. Verdampft man das Hexalin nicht, so erhält man einen Lack, mit dem man Rohre aus Eisen, Kupferdrähte und Holz mit einer geschmeidigen biegsamen nichtspringenden Isolation überziehen kann. Diese neuen Massen sind berufen, in der Kunstseidefabrikation und Sohlenindustrie eine große Rolle zu spielen. An wirklich guten Lacken, welche nicht springen, ist die Lackindustrie nicht sehr reich. Die neuen Massen geben unter anderem mit kolloidem Nigrosin einen schwarzen Lack, welcher von dem berühmten Japanlack nicht zu unterscheiden ist. Die größte Bedeutung liegt aber wohl darin, daß auch das Ausland für die Herstellung der Zelluloidkautschuke und Zellonkautschuke die in Deutschland erzeugten Hydrierungsprodukte des Naphthalins und Phenols benötigt.

Karl Freudenberg, Zur Kenntnis der Zellulose. (Ber Chem. Ges. 1921, Nr. 4, S. 767—772.) Nach der Theorie von K. Heß, daß der Zellulose eine Pentaglukosidyl-Glukose zugrunde liegt, dürften bei der Azetylierung der Zellulose nur 32,7 Prozent Oktazetylzellobiose entstehen. Verfasser hat aber Ausbeuten von 35 bis 36 Prozent gefunden, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß höchstwahrscheinlich große Mengen von Zellobiose bei dem üblichen Azetylierungsverfahren zerstört werden. Nach allem besteht kein Grund gegen die Annahme, daß die Zellulose zu mehr als 60 Proz. aus Zellobiose aufgebaut ist. Es werden im Anschluß an diese Betrachtung Erörterungen über den möglichen Aufbau des Zellulosemoleküls angestellt, die sich besser mit den experimentellen Tatsachen in Einklang bringen lassen.

Albert Bencke, Neue Untersuchungen über Vulkanisations-Beschleuniger. (Gummizeitung 1921, S. 1206.) In einer reinen Schwefelkautschuk-Mischung ist die Wirkung des Anilins als Vulkanisationsbeschleuniger bedeutend größer als die einer molekular äquivalenten Menge von Diphenylthiosäure. Bei Anwesenheit von Zinkoxyd kehrt sich das Verhältnis um, bei Anwendung von Anilin als Beschleuniger wird dieselbe Zugfestigkeit mit höherem Schwefelkoeffizienten bei Abwesenheit von Zinkoxyd erreicht, sowohl Anilin wie Diphenylthiosäure zeigen bei Anwesenheit von Zinkoxyd in den niederen Vulkanisationsstadien eine rasche Verbesserung der Zugfestigkeit; diese Zugfestigkeit wird mit annähernd gleichen Schwefelkoeffizienten erreicht und endlich besteht anscheinend keine allgemeine Abhängigkeit von Schwefelkoeffizienten und physikalischen Eigenschaften zueinander.

M. Le Blanc und M. Kröger, Die Vulkanisation in Lösung ohne und mit Beschleuniger. (Zeitschrift für Elektrochemie 1921, Nr. 15/16, S. 335—358.) Bei der Verfolgung der Vulkanisation in Lösung ergibt sich für die drei Vulkanisationen — S_2Cl_2, S-Heiß- und Peachey-Vulkanisation — ganz allgemein ein gleicher Verlauf. Es hat sich ermöglichen lassen, die Vorgänge zahlenmäßig zu erfassen und die verschiedenen Kautschuksorten in einfacher Weise damit zu charakterisieren. Es könnte das Verfahren für die Praxis von großem Wert werden.

Die synäretischen Versuche führten bei der S_2Cl_2-Vulkanisation zu dem Resultat, daß die Synärese merkbar beginnt, wenn der Kautschuk das Maximum an S_2Cl_2 gebunden hat, was unter Zugrundelegung der Formel $C_{20}H_{32}S_2Cl_2$ einem Gehalt von 33 Prozent S_2Cl_2 entspricht. Bei der Peachey-Vulkanisation wurden ganz analoge Erscheinungen beobachtet, und als Maximum der S-Bindung wurde etwa 10 Prozent S gefunden, entsprechend der Formel $C_{20}H_{32}S$. Für die S-Heiß-Vulkanisation konnte diese Methode keine Anwendung finden.

Die Geschwindigkeit der Vulkanisation wächst bei gleichkonzentrierten Lösungen bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel mit der Abnahme der Viskosität der Lösung und dem Anstieg der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Eine Erklärung wurde in der aufspaltenden Wirkung desselben auf die Polymolekel des Kautschuks gesehen.

Die Beschleuniger bewirken in der Regel eine Herabsetzung der Viskosität der Kautschuklösungen. Eine Sonderstellung gegenüber anderen Zusätzen ergab sich daraus nicht.

Bei der viskosimetrischen Untersuchung der Vulkanisation in Gegenwart der Beschleuniger konnte bei denjenigen, die zur Flockung führten, zu eindeutigen Resultaten gelangt werden. Die Beschleunigung zeigte sich in einem beschleunigten Absturz der Viskosität. Bei der Vulkanisation, die zur Gelbildung führte, verhinderten im Viskosimeter Nebenerscheinungen die Deutung der Zusätze als Beschleuniger. Bei der Bromierung in Gegenwart der Beschleuniger trat ihr deutlicher Einfluß hervor, doch verhinderten sie in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante gerade den raschen Absturz der Viskosität. Ein vielleicht zu erwartender weitgehender Parallelismus der Erscheinungen bei der Anlagerung von Brom und Schwefel liegt nicht vor.

Bei Verwendung der Gelbildungs- und Synäresenmethode gelang es, die Wirkungsweise der Beschleuniger in verschiedenen Konzentrationen zahlenmäßig festzustellen. Man hat damit ein Mittel an der Hand, sich durch einen einfachen Versuch darüber zu unterrichten, ob ein Stoff sich für den praktischen Gebrauch zum Beschleuniger eignet. Es ergab sich eine weitgehende Uebereinstimmung bei der S_2Cl_2- und S-Heißvulkanisation. Die Wirkung wurde damit für beide Vulkanisationen auf dieselbe Ursache zurückgeführt. Bei der Peachey-Vulkanisation überwiegt die Nebenerscheinung der Ausflockung des Schwefels in den meisten Fällen derart, daß eine Verzögerung zustande kommt.

Der Einfluß der Beschleuniger geht beim Uebergang zu Lösungen mit hoher Dielektrizitätskonstante zurück. Es wurde diese Erscheinung in der Weise gedeutet, daß der Einfluß des Lösungsmittels bereits die Wirkung ausgeübt hat, die sonst nur dem Beschleuniger zukommt. Letztere wurde in einer Aufspaltung der Polymolekeln des Kautschuks gesehen. Der Vergleich mit den „Depolymerisationen" durch Hitze und Walzen zeigt, daß bei diesen noch zersetzende Einflüsse anderer Art zu den eigentlichen Depolymerisationen hinzukommen.

Lösungen von Guttapercha scheinen nach vorläufigen Versuchen sich ganz analog wie Kautschuklösungen zu verhalten.

Aus der japanischen Zelluloidindustrie. (Gummizeitung 1921, Nr. 46.) Ein japanischer Konsulatsbericht aus Harbin (Nord-Mandschurei) betont, daß bei den japanischen Zelluloidwaren zwar eine gewisse Besserung der Qualität festzustellen sei, daß sie aber doch noch vielfach Mängel aufweisen, insbesondere seien sie leicht zerbrechlich, ferner richte man sich zu sehr nach europäischem Muster, wobei man z. B. in Toilettengegenständen immer hinter der Mode herhinke. Auch die Preise seien noch zu hoch. Im großen und ganzen müsse die japanische Zelluloid-Industrie noch bedeutende Anstrengungen machen, um mit den europäischen und amerikanischen Fabriken konkurrieren zu können. Der Bericht empfiehlt die Anstellung ausländischer Techniker in den japanischen Fabriken und die Entsendung von japanischen Spezialisten nach dem Auslande, um den Wechsel der Moden und die Fortschritte der ausländischen Industrie fortlaufend zu beobachten.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch (Klasse 8).

Franz. Patent Nr. 22388 (Zusatz zum franz. Patent Nr. 493459). Louis Clément und Cléry Rivière in Frankreich. Verfahren und Apparat zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel beim Ueberziehen von Aeroplanflügeln. Die mit den Dämpfen des flüchtigen Lösungsmittels vermischte Luft wird in mit Füllkörpern oder dergl. ausgesetzter Kolonne oder Türme, in denen ihr eine Absorptionsflüssigkeit entgegenströmt, eingeführt. K.

Franz. Patent Nr. 521026. Charles Collard in Frankreich. Apparat zur Herstellung von Gelatine aus Knochen. Der Apparat besteht aus einer Batterie von untereinander in Verbindung stehenden Knochen. K.

Brit. Patent Nr. 5432/1914. Dr. Gerolamo Cuneo in Genua. Verfahren zur Herstellung von Ueberzugsmitteln. Für Unterwasserzwecke geeignete Metall-Ueberzugsstoffe erhält man durch Zusatz und inniges Vermischen der üblichen mineralischen Farbstoffe mit leicht löslichen anorganischen Fluorverbindungen. K.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

Franz. Patent Nr. 520619. Aurèle Chautems in der Schweiz. Löselauge zum Entfernen von Oelfarben, Firnissen usw. von gemalten Gegenständen aus Holz, Eisen, Glas und anderen Stoffen. Die Lauge besteht aus mit Wasser verdünntem Wasserglas und Ammoniak. K.

Franz. Patent Nr. 521168. Amandus Bartels in Deutschland. Verfahren zur Herstellung von trockenem Handelskasein aus abgerahmter Milch. Die mittels Lab abgeschiedene Kaseinmasse wird nach Abscheidung der Molke mit Wasser gewaschen, dem schweflige Säure zugesetzt wird. K.

Brit. Patent Nr. 144121. George Gustavous Curtis in Walsall, Staffordshire. Beize aus Lederabfällen. Man behandelt Leder mit einer (fünfprozentigen) Mineralsäure und erhitzt es unter allmählicher Zugabe von Alkali (Aetzalkali). K.

Brit. Patent Nr. 163463. Jack White in Berkshire. Adhaesionsgemisch oder Ueberzugsmittel. Man mischt Rizinusöl und Harz im Verhältnis von wenigstens 2 Teilen des Ersteren auf 1 Teil des Letzteren. Das Gemisch wird gekocht und mit Terpentin oder einem anderen Riechstoff versetzt. K.

Brit. Patent Nr. 163534. Francis Grimshaw Martin in Liverpool. Flüssigkeiten zum Entfernen von Oel, Fett oder dergl. von Flächen. Die Flüssigkeit besteht aus einer wässerigen Ammonchloridlösung, der Kaliumbisulfat zugesetzt ist. K.

Amerik. Patent Nr. 1362092. Michael J. Frankwich in Brooklyn. Präparat zum Reinigen und Ueberziehen von Glas. Man mischt 30 Proz. Melasse, 10 Proz. Sirup, 15 Proz. Weinessig, 15 Proz. Alkohol, 20 Proz. Glyzerin und 10 Proz. Nikotin. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

Oesterr. Patent Nr. 84678. Gehe & Co., Aktiengesellschaft in Dresden. Verfahren zur Verhinderung der Verdichtung von Wasserdampf an Fenstern. Die Fenster aus Glas oder Zellhorn werden auf einer oder beiden Seiten mit einer Schicht von gehärteter Gelatine, Schlenn- und anderen Eiweißstoffen oder Gemischen dieser überzogen. K.

Franz. Patent Nr. 521063. Emile Boyer und Paul Cadoul in Frankreich. Verfahren zum Dämpfen harziger Hölzer. Um die Hölzer trocken und fäulnissicher zu machen, sowie ihnen die Oele zu entziehen, erhitzt man sie in einem mit umgekehrter Flamme brennenden Ofen und läßt gleichzeitig Dampf darauf einwirken. Hierbei reguliert man die Temperatur, indem man den Dampf von oben nach unten durch das Holz strömen läßt. K.

Franz. Patent Nr. 521304. Jean-Georges Doudleux in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von Wichse aus gelatinösen Extrakten von Seealgen oder Fukusarten. Man mischt 1 Teil Oel mit 2 Teilen Extrakt, 1 Teil Wachs oder pulverisiertem Harz und 2 Teilen pulverisierter Schwärze. K.

Franz. Patent Nr. 522496. Charles Horace Ivinson und Georges Sheperd Roberts in England. Mittel, um Stoffe undurchdringbar zu machen. Um Behälter aus Zement oder dergl. für flüchtige Oele, Alkohole, Petroleum usw. undurchdringbar zu machen, verwendet man Chlorzink und — oder — Chlormagnesium und Chlorammonium, dem man Magnesia und — oder — Zinkoxyd beigemischt hat. Man fügt schließlich als Härtungsmittel Kieselsäure, Natriumbiborat und Glaspulver zu. K.

Brit. Patent Nr. 123037. Tom Coates, Cleckheaton (York), Thomas Armitage Lupton in Gomersal, Leeds und Henry Lyon Anderton in Cleckheaton. Bindemittel. Das Bindemittel besteht aus Schellack, Siegellack und geschmolzenem Guttapercha. K.

Brit. Patent Nr. 137475. Walter Ervin Wright in Cleveland. Anstrichmittel. Man mischt einen weißen Zink- oder Bleifarbstoff mit Tungöl, ein halbtrocknendes Oel (Sojabohnenöl) und ein weiteres trocknendes Oel. K.

Brit. Patent Nr. 138810. Jacques Bienenfeld in Paris. Anstrichmittel. Man mischt Seife, Leim, Wachs, ein Lösungsmittel für Wachs, Leinöl, Eiweiß und Kalk oder Zinkoxyd, Bariumsulfat oder ein Bleioxyd. K.

Brit. Patent Nr. 140147. Flakes A/S und Einar Schou in Kopenhagen. Verfahren zur Herstellung von Anstrichen. Man gibt ölhaltige Stoffe zu einer Lösung von Emulsionsmitteln und behandelt das Gemisch in Homogenisiermaschinen. K.

Brit. Patent Nr. 141293. Arthur Henry Heaton in Spotland, Rochdale und Joseph Dorell in Milnrow, Rochdale. Eine Paste oder Masse für Treibriemen usw. Man mischt Gips, Harz und ein (Mineral-) Oel. K.

Brit. Patent Nr. 141431. Muneyasu Tsutsumi in Fukui Ken, Japan. Feste Tinte. Man mischt Blockholz- und Galläpfelextrakt, Natriumsalicylat, Gummi arabicum, einen wasserlöslichen Farbstoff und Kalium-Eisen(oxydul)-Tartrat. K.

Brit. Patent Nr. 143381. Robert Richard Clark in Pulborough, Sussex. Dampfbeständige, abwaschbare Mattfarbe. Man mischt Schlämmkreide (7 Pfund), Zinksulfid (6 Pfund), Leinöl (2 Pfund), Zucker (1/2 Pfund), Zinkweiß (1/4 Pfund), Kampfer (1/4 Pfund), pulverisiertes Harz (2 Unzen), Alaun (2 Unzen) und setzt soviel Wasser hinzu, bis das Ganze 28 Pfund beträgt. K.

Brit. Patent Nr. 144342. William Phillips Thompson in Liverpool (Arentox Company, Chicago). Verfahren zum Konservieren und Feuersichermachen von Holz oder dergl. Man läßt auf das Holz eine etwa 10 Prozent Zinksalz enthaltende, ammoniakalische Lösung einwirken. K.

Brit. Patent Nr. 144862. George Brinkworth Grant in Bath. Ein trocknendes Oel, das einen ebenen Oberflächenanstrich gibt. Man füllt 3 1/2 Unzen Mirbanöl oder Nitrobenzol auf eine Gallone gut brennendes Petroleum auf. K.

Brit. Patent Nr. 163474. Otto Reynard in Bradford, Yorkshire und Edwin Edsor in London. Verfahren zum Ueberziehen von Flächen. Um Gegenstände wasserfest zu machen und die Korrosion von Metallen zu verhindern, überzieht man sie mit einem Gemisch von wasser- und fettsäurefreiem Wollfett und einem wasserfreien, die betreffende Fläche nicht angreifendem Lösemittel (Trichloräthylen, Kohlenstofftetrachlorid). K.

Brit. Patent Nr. 164113. Albert Bodiley in Kettaing. Verfahren zur Herstellung eines Lederfärbemittels. Man mischt 3/4 ℔ (englisch) eines Anilinfarbstoffes (z. B. Nigrosin B. conc.), 1/4 ℔ Carnaubawachs, 1/4 ℔ trockenes Seifenpulver (hauptsächlich aus Soda bestehend) und 2 Nössel Wasser. Hierauf kocht man das Gemisch zu einer homogenen Masse. Vor dem Gebrauch löst man von dieser Masse in warmen Wasser etwa 24 Stunden, rührt hier und da um und verwendet sie in halbflüssigem Zustande. K.

Brit. Patent Nr. 8753/1914. Percival Wilcox Owen, Ironbridge, Metster. Verfahren zur Herstellung von Massen zum Verschließen von Löchern in Radreifen. Die Massen bestehen aus zerkleinertem Glimmer, Wasser oder dergl. und einem Harz. K.

Brit. Patent Nr. 18889/1914. Oel- und Farbfilm-A.-G. in Wädenswil, Schweiz. Verfahren zur Herstellung von Oel- oder Oelfarbefilms. Man imprägniert eine Seite einer Unterlage (vorzugsweise festes, leicht geleimtes, hoch absorptionsfähiges Papier) mit einer alkalischen Lösung (Wasserglas), dann sprüht man einen Oelfirnis oder Oelfarbe über das Alkali, trocknet und entfernt den Oel- oder Oelfarbenfilm, der infolge der verseifenden Wirkung des Alkalis auf der Unterlage nicht festbäckt. K.

Brit. Patent Nr. 9564/1915. Ciriaco Nieto Perez in Bilbao, Spanien. Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen für Photographen, Buchbinder usw. Die Klebstoffe bestehen aus Gummilack, Alkali oder Alkalisalz und Glyzerin. K.

Brit. Patent Nr. 15249/1915. Emil Harkko in Kotka, Finnland. Verfahren zur Herstellung eines Kittes. Man kocht 50 g Leim in 200 g Wasser und 50 g gesiebtes (Reis-) Mehl in 300 g Wasser zu einer Paste, die man mit der Leimlösung vermischt. Dann setzt man 50 g Petroleum und 350 g Harzöl zu. K.

Brit. Patent Nr. 18134/1915. Robert Thomson Brown. Poliermittel. Man mischt Tripel, Schwefelsäure, Wasser, gelbes Wachs, Terpentin, Leinöl, Schellack und mit Holzgeist denaturierten Spiritus. K.

Amerikan. Patent Nr. 1135167. Louis Doyen in Paris. Verfahren zum Holzfärben. Holz wird mit seinem natürlichen Saft und Harz mit Stickstoffperoxyd (NO_2) behandelt. K.

Amerikan. Patent Nr. 1360915. Orlando V. Fontz in Vacaville, Kalif. Bindemittel. Das Mittel besteht aus 2 Unzen Tapioka, 1 1/2 Unzen Kochsalz, 3 Unzen Leim, 1/2 Unze Glukose und 14 Unzen Wasser. K.

Amerik. Patent Nr. 1362241. Thomas J. Duffin in Chicago. Flüssige Anstrichmasse. Man mischt Teer von Asphaltcharakter und Abfallwasser aus Gasrohren, das etwa 24 Proz. Leichtöl, 55—57 Proz. Karbolöle und 14 Proz. Kreosotöle, Naphtha und Pech enthält, mit 5—7 Proz. Asbest. K.

Amerik. Patent Nr. 1362260. Henry T. Nichols und Clement R. Freede in Spokane, Washington. Reinigungs- und Poliermittel. Man mischt 2/3 Teile Gasolin und 1/3 Teile Rohöl (Collar Fuel 14). K.

Amerikan. Patent Nr. 1362907. Michael J. Walsh in Philadelphia. Porenfüller und Poliermittel. Man mischt ein Mineralöl, eine alkoholische Lösung (Fruchtsaft), einen Farbstoff und ein flüchtiges Oel (Zitronenöl). K.

Amerik. Patent Nr. 1363419. John F. James in Houston. Möbelpolitur. Man mischt 62,5 Proz. Leichtparaffinöl, 31 Proz. Weinessig, 6 Proz. Terpentin und 5 Proz. Kampfer. K.

Amerikan. Patent Nr. 1363836. Adolf Ankli in Phoenix, Arizona. Verfahren zur Herstellung eines vegetabilischen Leims. Der Saft von Kakteen wird in Gegenwart von Luft bis zur Braunfärbung und Melassekonsistenz gekocht. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Oesterr. Patent Nr. 82802. Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea (England). Verfahren zur Herstellung einer als Gummiersatz oder als Kittmittel brauchbaren Masse. Ein durch Erhitzen von Torf, Pflanzensamen, Samenhülsen oder dergl. mit Wasser mit oder ohne Zusatz eines Alkalis unter Druck in bekannter Weise erhaltener Extrakt von salbenartiger Konsistenz wird nach dem Abfiltrieren von den ungelöst gebliebenen Bestandteilen mit ungefähr der doppelten Menge vegetabilischer oder mineralischer Oele gemengt und dieses Gemenge mit einem an sich bekannten Zusatz von Kalk- oder Magnesiazement versetzt und stark erhitzt. K.

Oesterr. Patent Nr. 82806 von Robert Dodd und Herbert Brooke Perren Humphries in London. Verfahren zur Herstellung einer halbplastischen Masse aus Sojabohnen. Man bringt eine aus Sojabohnen mit Wasser, Alkalilösung oder Salzlösung hergestellte Emulsion mit einem Koagulierungsmittel (Säure, Salz) zum Gerinnen. Vor der Herstellung der Emulsion entfernt man aber das Oel, die anderen Fettstoffe und die Farbstoffe aus den Bohnen. Man läßt das Gerinnen zweckmäßig in Gegenwart von Formalin vor sich gehen. K.

Brit. Patent Nr. 103006. Henry Chipman Miller in London und Herbert Aldred Islam in Mill Hill, Middlesex. Verfahren zur Bereitung und Reinigung gewisser Gummis oder Gummiharze. Rohgummi oder Gummiharz wird in einer alkalischen Lösung gelöst, filtriert und der Gummi oder das Gummiharz mit einer Säure oder einem sauren Salz gefällt. K.

Brit. Patent Nr. 129993. Jean Bruhat in Bois-Colombes, Seine. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Man kondensiert Phenole und Formaldehyd in Abwesenheit von Wasser, eventuell in Gegenwart von Spuren alkalischer Katalysatoren, miteinander und behandelt das erhaltene harte, unlösliche und unschmelzbare Produkt mit konzentrierter organischer Säure und geringen Mengen Mineralsäure. K.

Brit. Patent Nr. 142416. William George Wright in Vancouver, Kanada. Füllmasse für Radreifen. Man gibt zu einem bestimmten Gewicht an Sojabohnenöl, das auf etwa 32° F gekühlt ist, 1/12 seines Gewichts kalzinierter Magnesia, mischt beides gut und setzt 1/4 seines Gewichtes Schwefelchlorid hinzu, worauf das Gemisch in halbflüssigem Zustande in Form eingebracht wird. K.

Brit. Patent Nr. 145128. William Thomas Robinson-Bindley, Arthur William Weller und Ethel Dulcken in

London. Verfahren zur Herstellung von Ersatzstoffen für Zelluloid, Vulkanit oder dergl. Ein Kresol wird mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkalihydroxyd oder eines Alkalisalzes (Alkalikarbonat, -azetat, -formiat) kondensiert. K.39

Brit. Patent Nr. 164169. Francis Davis Bull in Hornchurch, Essex. Dekorative Isoliermasse. Man mischt fein verteiltes oder gemahlenes Kasein mit Zelluloid, das innig mit wenig denaturiertem Spiritus vermischt ist und gibt eventuell einen Farbstoff, Mastixgummi, Kopalgummi und bezw. oder gekochtes Leinöl, sowie Füll- bezw. Dekorationsstoffe (gemahlenes Glas, pulverisiertes Metall) hinzu. K.39

Brit. Patent Nr. 164439. Charles Jules Fernand Lafeuille in Paris. Verfahren und Apparat zur Herstellung von Schreibstoffen. Man mischt bei einer Temperatur zwischen 125—140° C Schwefel und Graphit (und eventuell einen Anilinfarbstoff). Die dabei entstehende geknetete Masse wird in heiße Formen gepreßt und darin erkalten gelassen oder direkt in Form von zylindrisch-konischen Stiften gebracht. Die Herstellung der Masse wird mit Hilfe von Oelbädern und Formung in geeigneten, aus zwei aufeinander passenden Teilen bestehenden Stiftformen durchgeführt. K.39

Technische Notizen.

Cinerit — ein neues Isolationsmaterial. Beim gegenwärtigen Rohstoffmangel haben wir alle Abfälle verwerten gelernt und selbst die Asche, welche bislang immer als Sinnbild des Toten, Abgestorbenen galt, hat man einer weiteren Verwertung zugezogen. Es ist nämlich gelungen, aus dem feinen Aschenstaub nach Belieben einen kautschukähnlichen Stoff herzustellen, dem viele gute Eigenschaften nachgerühmt werden und der unter dem Namen — Cinerit — in den Handel gebracht wird. Die Herstellungskosten der Masse sind ziemlich gering, dabei läßt sich das Material leicht bearbeiten, bohren, drehen und schneiden und zeigt eine besondere Isolationsfähigkeit, so daß es auch für elektrische Leitungen als Isoliermaterial mit in Frage kommen kann. Die Fabrikation erfolgt in der Weise, daß man feinste Staubasche mit gekältetem Natron, Wasserglas und Kopallack behandelt und den gewonnenen Teig einem Knetprozeß unterwirft. Je nach der gewünschten Imitation können noch beliebige Farbstoffe eingetragen werden. Mit Resinit behandelte Flugasche ergibt bei entsprechender Anfärbung horn- bezw. zelluloidartige Produkte von hohem Politurglanz und außerordentlicher Widerstandsfähigkeit. X. I. C.

Wetterfeste Papierkorkmassen. Gepreßtes Papier hat in neuester Zeit in Verbindung mit anderen Füllstoffen ausgedehnte Verwendung für Kunstkorkmassen gefunden. Um diese Massen insbesondere gegen Feuchtigkeit widerstandsfähig zu machen, muß das Produkt mit Stoffen imprägniert werden, welche sich dagegen indifferent verhalten. Eine in dieser Hinsicht brauchbare Kunstkorkmasse erhält man, indem man auf dem Reißer zerriebene Papierabfälle mit Korkabfällen vermischt und zur Bindung der Masse Phenolharze anwendet. Die auf diese Weise hergestellten Massen eignen sich auch als Isolationsmaterial. Zum Beispiel 8 Teile Papierfaser, 4 Teile Korkabfälle vermischt mit 7 Teilen Phenolharzlösungen. Die knetbare Masse wird in Metallformen gepreßt. X. I. C.

Einiges über Pertinaxwaren. (Nachdruck verboten.) Es wurde in der Presse wiederholt darauf hingewiesen, daß Machéwaren überall großen Anklang finden. Hauptsächlich haben aber diese Waren an Kurswert gewonnen, als die sogenannten Hartpapiere in den Handel kamen, welche eine mechanische Bearbeitung und Weiterveredelung durch Farbe und Politur ermöglichen. Besonderer Beliebtheit erfreuen sich die sogenannten Pertinaxpapiere, das sind Hartpapiere, welche durch lageweise Aufeinanderschichtung von mit Harzen getränkten Papieren entstehen. Da bei der Schichtung Druck und Wärme in Anwendung kommen, werden die einzelnen Lagen untereinander derart festgebunden, daß man einen einheitlichen dichten Stoff gewinnt, der sich drehen und bearbeiten läßt wie Holz, und auch sonst mannigfache gute Eigenschaften aufweist, speziell hat die Anwendung von synthetischen Harzen dazu beigetragen, ein Material zu gewinnen, welches Temperaturen über 80 Grad verträgt und auch eine hohe elektrische Widerstandsfähigkeit zeigt.

Bisher verwendete man das neue Material zur Herstellung von Isolatoren, doch haben Versuche gezeigt, daß man auch andere Industrieartikel wie Knöpfe, Bürstenrücken und Belegsachen daraus herstellen kann. Die Waren werden in Scheibchenform mittels Schneidezeugen hergestellt. Eine Härtung braucht nicht vorgenommen zu werden, doch kann man bei der Veredelung der Materialfläche mittels Resinitlack eine weitere Härtung erzielen. So behandelte Waren lassen sich auch auf feinsten Hochglanz polieren und erreichen dann einen Imitationswert für andere Stoffe. Selbst Prägungen lassen sich mit ziemlicher Konturenschärfe erreichen, wenn die Prägestempel entsprechend warm angewendet werden. Man kann hierbei möglichst unbesorgt zu Werke gehen, denn das mit Resinit behandelte Material verträgt dann Temperaturen von über 100 Grad. Da Pertinaxmaterial auch eine hohe Zugfestigkeit und Elastizität besitzt, kommt es in dieser Ausführungsform dem Horn ziemlich nahe und kann auch als Ersatzmaterial für diesen Stoff verwendet werden. Die Widerstandsfähigkeit in der mechanischen Bearbeitung ist ebenfalls eine hohe und zwar richtet sich diese nach der Schnittlinie in der Faserstoffschichtung. Wir haben also in diesem Hartpapiere ein neues Material, das eine ausgedehnte Verwendung in der gesamten Industrie finden wird, wenn man die praktische Nutzanwendung und Verwertung erst richtig erkannt haben wird. Es bildet einen ersten Wettbewerber in der Reihe der Kunststoffprodukte und wird als Ersatz für Horn, Porzellan, Glas, Bein usw. überall Eingang finden.

Was die Flächenveredelung des neuen Materials anbelangt, so haben wir bereits darauf hingewiesen, daß es durch Behandlung mit Resinitlack eine hohe Polierfähigkeit erlangt. Trägt man in denselben Kalt-Emailfarben oder Metallbronzen ein, so lassen sich beliebige Farbeneffekte erreichen. Aber auch eine galvanische Behandlung kann man vornehmen, wenn man das Material mit einem leitfähigen Stoffe wie Graphitstaub einläßt und hierauf galvanische Bäder einwirken läßt. Bei Behandlung mit der Metallbürste unter Zwischenlegung von Blattmetall erreicht man ebenfalls metallische Effekte auf Pertinaxwaren. P. M.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12a, 2. A. 34454. Aktiengesellschaft Kummler & Matter, Aarau, Schweiz. Verfahren zur Ausnützung der Flüssigkeitswärme des Kondensates an Eindampfanlagen. 27. XI. 20. Schweiz 18. X. 20.

12e, 4. Sch. 58058. Wilhelm G. Schröder Nachf., Lübeck. Vorrichtung zur Herstellung von Emulsionen. 16. IV. 20.

12o, 11. C. 26823. Byk-Guldenwerke, Chemische Fabrik A.-G., Piesteritz bei Wittenberg. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern. 2. VII. 17.

12q, 20. F. 45781. Felten & Guilleaume Carlswerk A.-G., Köln-Mülheim. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden. 2. VIII. 19.

22f, 12. C. 27095. Chemische Fabriken Worms A.-G., Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von fett- und öllöslichen Farben. Zus. z. Anm. C. 26586. 7. XII. 17.

23b, 3. B. 84311. Dr. Friedrich Bergius, Essen. Verfahren zur Gewinnung von Fettstoffen aus fetthaltigen Rohstoffen organischen Ursprungs. 3. VIII. 17.

28a, 6. D. 33671. Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges. m. b. H., Karlsruhe i. B. Verfahren zur Gewinnung von Gerbstoffen aus Sulfitzelluloseablaugen. 22. VIII. 17.

39a, 1. K. 74097. Knopffabrik Schorndorf, Fritz Fühner, Schorndorf, Württbg. Vorrichtung zum Flachpressen von geschlitzten Hornabschnitten. 10. VIII. 20.

39b, 8. M. 48979. Max Lambeck, Barmen. Verfahren, die Färbung von Naturhorn gegen Wasser widerstandsfähig zu machen. 26. IX. 19.

39b, 8. M. 68669. Charles Moureu und Charles Dufraisse, Paris. Verfahren zur Herstellung von unlöslichen plastischen Massen aus Phenolen und einem Aldehyd. 18. III. 20. Frankreich 31. III. 19.

39b, 8. V. 13584. Julius Vömel, Frankfurt a. M. und Konrad Vömel, Thüngen. Verfahren zur Herstellung einer elastischen Masse aus Leim, Gelatine, Formaldehyd o. dgl. 5. IX. 16.

Erteilungen:

12a, 2. 341750. Edward Shaw, British Acetones Toronto Ltd., Toronto, Ontario, Canada. Vorrichtung zum Verdampfen von Flüssigkeiten. 18. XII. 20. Großbritannien 19. XII. 18.

12a, 2. 341751. Paul Wolde, Berlin. Vorrichtung zum Trocknen oder Eindicken von Lösungen und ähnlichen Flüssigkeiten durch Zerstäuben in einem Trockenraum unter Verwendung heißer Preßluft. 25. VII. 18.

22i, 2. 341831. Dr. Emil Trutzer, München. Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, durch bloßes Vermischen mit Wasser gebrauchsfähig zu machenden Bindemittels aus Kasein. 19. VI. 18.

23c, 1. 341872. Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H., Berlin. Verfahren zur Gewinnung eines hochwertigen, viskosen Schmieröles und von Paraffin aus der hochsiedenden Fraktion des Generator- oder Tieftemperaturteers. Zus. z. Pat. 310653. 8. IX. 17.

23b, 3. 341763. A. Riebecksche Montanwerke A.-G., Halle a. S. Verfahren zur Gewinnung von Montanwachs aus Braunkohle. Zus. z. Pat. 305349. 15. 5. 19.

23c, 2. 341656. Dr. Hermann Borck, Berlin. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder mit Wasser emulgierbaren Oelen, Fetten, Teerölen, Mineralölen oder dergl. 10. V. 19.

38h. 787488. Thurnherr & Co., Berlin. Imprägnierapparat. 11. VIII. 20. Schweiz 17. VII. 19.

39a. 787397. G. Rochow Komm.-Ges., Offenbach a. M. Verstellbare, sich selbsttätig einrichtende Einspannvorrichtung für Vulkanisiermulden bei Pneumatikreparatur-Vulkanisierapparaten. 21. VII. 21



Oesterreich.

Aufgebote:

12e. Wolffenstein Richard, Dr. Prof. und Marcuse Arthur, Dr. Chemiker, beide in Berlin. — Verfahren zur Herstellung von Zelluloseabkömmlingen: Man läßt Thionylchlorid auf Zellulose bezw. Zelluloseverbindungen einwirken. — 12. I. 1917, A 163—17; Prior. 29. V. 1914 (Deutsches Reich).

22d. Wurbs Josef Hermann, Anstreichermeister in Tetschen a. d. E. — Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse als Rostschutzmittel, bei welcher Leinöl mit einem Zusatz von Bleiglätte gekocht und demselben hiebei Vaseline und reines Bienenwachs beigemischt werden kann. Nach Erkalten dieser Mischung wird in dieselbe ein Gemisch von pulverisierter Holzkohle, pulverisiertem Blei oder Bleischwamm und pulverisiertem Eisen eingerührt, mit welchen Bestandteilen es innig gemischt und schließlich fein verrieben wird. — 12. II, 1915, A 616—15.

39b. „Alkalit" Kunsthornwerke A.-G. in Wien. — Verfahren und Maschine zur Herstellung hornartiger fester Körper aus mehlförmigen, eiweißhaltigen Stoffen, wie Kasein, die mit nur so wenig Wasser befeuchtet werden, daß sie mehlförmig bleiben. Der Rohstoff wird in feinster Mehlform sorgfältig durchfeuchtet und durchmischt, darauf ohne Zusatz von Härtungsmitteln und unter Vermeidung einer Plastizierung unmittelbar zum gewünschten Körper in der Wärme gepreßt. — 10. V. 1917, A 2182—17; Prior. P. A. 1 bis 3; 24. XI. 1915, P. A. 4 bis 8; 13. IV. 1916 (Deutsches Reich.)

39b. Condensite of Co. America in Bloomfield. — Verfahren zur Herstellung eines unlöslichen und unschmelzbaren Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd durch Erhitzen eines löslichen und schmelzbaren Kondensationsproduktes dieser Stoffe mit weiteren Formaldehydmengen. In dem angewandten löslichen und schmelzbaren Kondensationsprodukten sind etwa drei Moleküle Phenol mit zwei Molekülen Formaldehyd kondensiert, bei welchem Verhältnis sich die Eigenschaften dieses Kondensationsproduktes durch bloße Erwärmung auf 200° C nicht ändern. — 11. II. 1911, A 1295—11; Prior. 11. II. 1910 (Ver. St. v. A.).

39b. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. — Verfahren der Vulkanisation von natürlichen Kautschukarten, darin bestehend, daß man künstlichen Kautschuksorten feste Ammoniakverbindungen oder Amine aliphatischer oder aromatischer Natur, sowie ihre Derivate und Salze, in Mengen von etwa 5 Proz. und mehr, ölige in Mengen von etwa 5 bis 10 Proz. bezw. derartige Körper öliger oder fester Natur Rohkautschuk oder Regeneraten in Mengen von etwa 5 Proz. und mehr zusetzt. — 8. I. 1918; A 100—18; Prior. 19. II. 1917 (Deutsches Reich).

39b. Pollak Fritz, Dr., Chemiker in Berlin. — Verfahren zur Herstellung schellackartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und polymerisierten Formaldehyd ohne Benützung von Kondensationsmitteln. Man läßt fein verteilte wasserfreie Polyoxymethylene, die in wässeriger Natriumbisulfitlösung ganz oder teilweise unlöslich sind, auf basenfreie Phenole einwirken. — 3. VI. 1912, A 4797 bis 12; Prior. P. A. 1: 7. VI. 1911, P. A. 2: 6. 12. 1911 (Deutsches Reich).

8d. Baketite-Ges. m. b. H. in Berlin. — Verfahren zum Färben, Appretieren und Drucken von Geweben mittels Phenolformaldehydkondensationsprodukten. Die Gewebe werden mit in Wasser löslichen, durch Erhitzen in unlösliche Produkte überführbaren Phenolformaldehydkondensationsprodukten in der beim Färben, Appretieren und Drucken üblichen Weise behandelt. — 5. V. 1915, A 1916—15.

39b. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. — Verfahren, die Elastizität der Vulkanisate künstlicher Kautschuksorten zu erhöhen. Man mischt denselben vor der Vulkanisation etwa 10 Proz. und mehr eines öligen Körpers bei. — 14. II. 17, A. 711—17, Deutsches Reich 27. XII. 1915.

39b. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. — Vulkanisation von natürlichen und künstlichen Kautschukarten, dadurch gekennzeichnet, daß man den zu vulkanisierenden Massen die Sulfate des Anilins oder seiner Homologen und Derivate und gegebenfalls noch Amine oder Ammoniakverbindungen aliphatischer oder aromatischer Natur zusetzt. — 13, III. 1918, A 1429—18, Deutsches Reich 19. II. 1917.

39b. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen — Verfahren zur Gewinnung von weichen und elastischen Vulkanisaten großer Festigkeit und Dehnbarkeit. Man setzt den zu vulkanisierenden Massen solche Metalloxyde, bezw. Superoxyde oder solche Verbindungen anorganischer oder organischer Natur, die bei Temperaturen, wie sie bei der Vulkanisation erreicht werden, einen Teil ihres Sauerstoffes abgeben zusammen mit Aminen oder Ammoniakverbindungen aliphatischer oder aromatischer Natur oder ihren Derivaten und Salzen zu. — 13. III. 1918, A 1430—18, Deutsches Reich 19. II. 1917.

39b. Ungar. Gummiwarenfabriks-A.-Ges. in Budapest. — Umwandlung von natürlichen Kautschuksorten, denen an sich Klebkraft und Plastizität fehlen, in klebkräftige Lösungen ergebende und plastische Modifikationen. Man behandelt diese Ausgangsprodukte bei erhöhter Temperatur mit Kautschuklösungsmitteln so lange, bis die angestrebten kolloidchemischen Strukturänderungen eingetreten sind, worauf das Umwandlungsmittel mehr oder weniger vollständig entfernt bezw. zurückgewonnen wird. — 18. III. 1918. A 1507—18. Ungarn 4. V. 1917.

8f. Arent Arthur, Pharmazeut in Des Moines (V. St. A.) — Verfahren, um Materialien, namentlich Faser- und Textilstoffe. Segeltuch, Papier usw. gegen Feuer und Flammen sowie Wettereinflüsse und Feuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen. Diese Stoffe werden mit hydrolisierbaren Metallverbindungen bezw. Metallsalzen, insbesondere mit Antimonchlorid, Antimontrichlorid. Antimonsulfat, Wismutsalzen oder Antimonnitrat behandelt, welche im wesentlichen wasserfrei bezw. in einem nicht wässerigen, flüchtigen Lösungsmittel gelöst sind. — 12. I. 1920, A 169—20.

8f. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. — Imprägnierungsmittel und Zusätze zu Imprägnierungsmitteln, bestehend aus den durch Kondensation von in der Seitenkette halogenierten seitenkettenhaltigen Teerkohlenwasserstoffen, wie Aralkylhalogeniden oder den höher halogenierten Derivaten, wie Benzylchlorid, Chlorbenzylchlorid, Benzolchlorid, Xylylchlorid p Xylylendichlorid oder ihren Aequivalenten wie Benzylalkohol einerseits mit Naphthalin und seinen Derivaten bezw. Teeröle oder ihren Einzelbestandteilen, wie Phenanthren, Anthreaten, den Xylolen, Benzol, Toluol. Cymol und Solventnaphtha, deren Derivaten und Substitutionsprodukten anderseits erhältlichen, öligen und harzigen Produkten. — 30. III. 1918, A 1797—18, Deutsches Reich 8. II. 1917.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Walbel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Professor Dr. Ernst **Berl** (Darmstadt), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Obernburg a. M.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Geh. Rat Professor Dr. **Harries** (Berlin). Professor Dr. Alois **Herzog** (Dresden), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Berlin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Dr. Karl **Piest** (Spandau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Geh. Reg.-Rat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Pirna), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

Herausgegeben von **Dr. Richard Escales, (München)**

1. Dezemberheft 1921

Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.25 f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26, für Anzeigen an Leo Waibel, Anzeigen-Verwaltung, München C. 2, Weinstr. 2/III.

11. Jahrg. Nr. 23

INHALT:

Die Fabrikation künstlicher Perlen.

Von Otto Parkert. (Nachdruck verboten.)

Wenn bislang über die Fabrikation bezw. Erzeugung der imitierten Perlen nur wenig Facharbeiten erschienen sind, so erklärt sich dies aus dem Umstande, weil die Erzeugungsfirmen die Herstellungsweise dieses Artikels als teueres Produktionsgeheimnis hüten und pflegen und die aus dem Fabrikationsgetriebe kommenden praktischen Erfahrungen vorsichtig jeder Weiterverbreitung in den öffentlichen Industriekreisen entziehen. Es dürfte daher von allgemeinem Interesse sein, wenn wir an dieser Stelle die Erzeugung der imitierten Perlen einmal etwas eingehender behandeln.

Wenngleich auch schon die Venezier im 14. Jahrhundert kleine, mit einem Lüsterglanz überzogene Perlkügelchen aus Glas fertigten, die einen billigen Ersatz für die teueren echten Perlen bilden sollten, so gebührt doch erst dem Rosenkranzfabrikanten Jacquin eigentlich das Verdienst, eine Perlenimitation erfunden zu haben, die dem Naturprodukte täuschend ähnlich sieht. Jacquin stellte sich zur Erreichung seines Zweckes aus den Schuppen des Silber- oder Weißfisches eine Perlessenz her, mittels welcher er die hohlen Perlen dekorierte, so daß nur Fachleute das Kunstprodukt von den natürlichen Perlen zu unterscheiden vermocht. Dieses Verfahren fand alsbald in Frankreich, Deutschland und Oesterreich Nachahmung. Heute gibt es zum Beispiel in Thüringen und Böhmen ganz bedeutende Firmen, die sich auf diese Weise ausschließlich mit der Erzeugung künstlicher Perlen befassen.

Das Um und Auf der Kunstperlenerzeugung zerfällt in zwei Teile. Erstens in die Erzeugung der Hohlglasperle, zweitens in die Dekoration derselben. Die Güte und Qualität der Perlimitation richtet sich nach der Güte, resp. Feinheit des Perlkörpers einerseits und nach der Vollwertigkeit der bei der Dekoration der Perle verwendeten Perlessenz. Die Erzeugung der Glasperle an und für sich geschieht in folgender Weise: Der Perlenbläser oder Lampenarbeiter wärmt über der Stichflamme ein hohles Glasstängelchen bis auf Weißglut an, sodann bläst er mit dem Munde oder mittels einer maschinellen Vorrichtung am anderen Ende des Röhrchens Luft hinein. Das auf Weißglut erhitzte Röhrenende wird dadurch zu einem Kügelchen, der eigentlichen Perle geformt. Diese Prozedur geht dem Arbeiter ziemlich rasch von der Hand. Die so erzeugten Glasperlen, die durch die zwischen ihnen noch befindlichen Abstände gewissermaßen angereiht sind, werden hierauf mit einem gut geschliffenem Stahlinstrument, dem sogenannten Feilmesser, voneinander getrennt, worauf der hierbei entstandene Brockenreif abermals über der Stichflamme verschmolzen wird. Nachher werden die Perlen gewaschen und sind soweit zur Aufnahme der Dekoration fertig. Vielfach geschieht auch die Perlenerzeugung in der Weise, daß man das auf Weißglut erhitzte Glasröhrenende zwischen eine die Gestalt der Perle gebende zweiteilige Preßform bringt, wobei unter Druck und Gebläse 10—24 Stück Perlen auf einmal erzeugt werden. Die auf diese Weise hergestellten Perlen führen auch den Namen Formperlen.

Bei der Dekoration der Perlen bedient man sich, wie bereits eingangs erwähnt wurde, einer aus den Fischschuppen der Weiß- oder Silberfische gewonnenen eigens zubereiteten Perlessenz, deren Herstellung auf folgende Art und Weise geschieht: Die gesammelten Fischschuppen werden zunächst in ein mit reinem Brunnenwasser, dem etwas Salizylsäure beigefügt wurde, gefülltes Rollfäßchen aus Ton oder Porzellan gebracht und solange ausgewaschen, bis sich der Silberglanz von den Schuppen vollständig gelöst hat. Hierauf füllt man die gewonnenen Silberteilchen in eine Glasflasche, läßt das Wasser, das sich oberhalb der Silberteile als graugrüne Flüssigkeit absorbiert hat, mittels Winkelhebers ablaufen und versetzt die Silberbestandteile mit 40 Prozent Alkohol und Salizylsäure, worauf sie bis zur Verwendung in einem Glashafen stehen bleiben.

Die Erzeugung der Fischschuppenessenz ist, wie man sieht, eine etwas umständliche, weshalb man besser tut, wenn man die fertige Perlessenz bezieht. Man bereitet sich dann durch geeignete Behandlung des Fischsilbers mit Gelatine eine Flüssigkeit, die nach dem Erstarren das den natürlichen Perlen eigene opalisierende Farbenspiel aufweist. Zu diesem Zwecke läßt man 100 Teile guten Gelatineleim in wenig Wasser aufquellen. Sodann bringt man den Leim im Wasserbade zum Schmelzen und fügt hierauf soviel Perlsilber hinzu, bis eine auf Glas getropfte Probe nach dem Erstarren genügend weißen Silberglanz zeigt. Diese Dekorationsflüssigkeit wird bei der Verarbeitung im Wasserbade flüssig erhalten. Der Perlenarbeiter legt sich nach diesen Vorbereitungen die Perlen auf dem Arbeitstische reihenweise zurecht, nimmt in die eine Hand eine mit einem kleinen Gummiball versehene Glasspritze, saugt durch Druck etwas Perlflüssigkeit in das Röhrchen und spritzt mit dem Inhalte die zu versilbernde Perle aus. Die dekorierten Perlen werden sodann getrocknet, angefädelt und zum Verkaufe fertig gehalten. Bemerken müssen wir, daß man namentlich in neuerer Zeit auf die Silberschicht eine Art Schutzschicht aus Wachs und Harzschmelze in Innern der Perle in ähnlicher Weise anbringt.

Anderseits hat man auch versucht, die kostspielige Perlessenz durch ähnlichwertige Produkte zu ersetzen, doch kann diese Versuchsperiode nicht als beendet angesehen werden, da belangreiche Abschlüsse nicht vorliegen.

Die Verwendung der imitierten Perlen ist recht mannigfaltig. Man findet sie häufig, wie bessere Steine in feinen Bijouterieartikeln oder auch in Schnüren zu Kolliers verarbeitet. In letzter Zeit fanden diese Perlen, die wegen ihres Wachsschutzüberzuges häufig auch Wachsperlen genannt werden, auch als Einlagen bei Glas- und Perlmutterknöpfen, sowie bei der Fabrikation gewisser Hutaufputzartikel umfangreiche Verwendung. Auch jetzt wieder genießen solche Imitationen in der Mode für Aufputzzwecke einen großen Vorzug.

Ueber den Einfluß höherer Temperatur auf Zelluloid und ähnliche Erzeugnisse.

Ausgezogen und überarbeitet nach H. N. Stoke's und H. C. P. Weber's gleichnamiger Abhandlung in Technologic Papers of the Bureau of Standards No. 98.

Von Professor Dr. H. Brunswig, Neubabelsberg. (Schluß.)

g) Beschaffenheit der Zersetzungsgase.

Behufs Ermittelung der Zusammensetzung der unter gewöhnlichem Drucke entwickelten Gase haben wir folgende Anordnung benutzt: A (Figur 9) ist das mit Quecksilber gefüllte Versuchsrohr, in welches man mehrere Streifen Zelluloid eingeführt hatte. B stellt eine umgekehrte, ebenfalls mit Quecksilber gefüllte Flasche dar. Alle Verbindungen waren desgleichen mit Quecksilber gefüllt. Durch Erhitzen des Rohrendes bei C bewirkte man die Zersetzung des Zelluloids. Die entwickelten Gase verdrängten das Quecksilber, und es nahm die Zersetzung des Zelluloids ihren Fortgang bis zur Erschöpfung desselben. Die in B angesammelten Gase wurden dann in ein Eudiometer übergeführt und analysiert Das Gas bestand aus 49,3 Prozent NO, 16 Prozent CO_2, 31,7 Prozent CO und 3 Prozent N_2.

Unter den vorliegenden Bedingungen der Gasentwicklung, namentlich infolge der starken Abkühlung durch das Quecksilber, war die Verbrennung des Zelluloids keine vollständige; ein großer Teil des Kampfers verflüchtigte sich mit den Gasen und schlug sich nieder, gemeinschaftlich mit flüssigen und teerigen Zersetzungsbestandteilen. Letztere verursachen die außerordentliche Entflammbarkeit der Gase im Augenblicke ihrer Bildung. Wenn man so verfährt, daß man ein Stück Zelluloid im Reagenzrohr erhitzt, dann schießen die entflammten Zersetzungsprodukte bis auf 20 cm und mehr in die Höhe, wogegen sie nur schwierig zu entzünden sind, wenn man die Gase erst durch Wasser leitet. Das gleiche gilt bezüglich ihrer Explosionsfähigkeit.

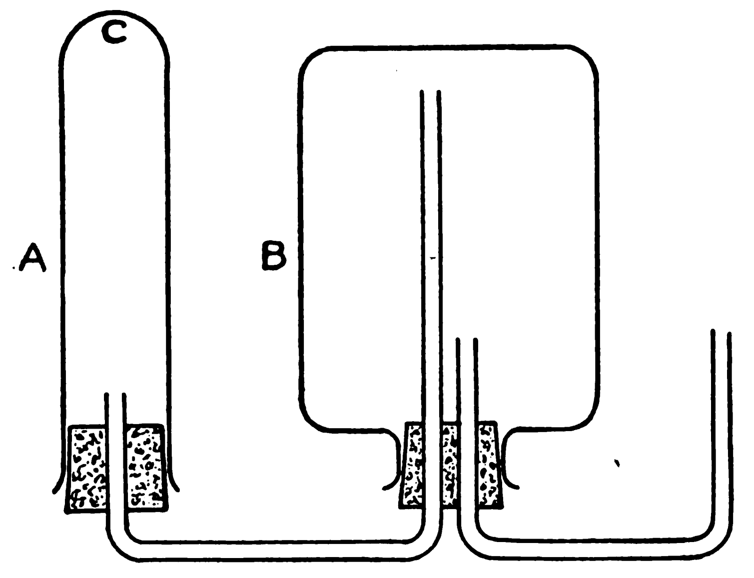


Fig. 9. Vorrichtung zum Auffangen der Zersetzungsgase.

4. Versuche über die Entzündlichkeit.

a) Entflammungspunkt.

In der Literatur finden sich eine Reihe verwirrender Angaben über die Temperatur, die ein erhitzter Gegenstand haben müsse, um ein damit in Berührung gebrachtes Stück Zelluloid zu entflammen. Bronn (Zeitschrift für angewandte Chemie **18**, 1976; 1905) nennt als Entflammungstemperatur von Zelluloidwaren, die auf ein Bad geschmolzenen Antimons geworfen wurden, Zahlen zwischen 355 Grad und 457 Grad und für gewöhnliche Kollodiumwolle 1?0 Grad. In derselben Abhandlung wird behauptet, daß Zelluloidwaren nur in Berührung mit einem lebhaft brennenden Körper entflammen, nicht mit einem glühenden Drahte oder Glasstabe. Eichengrün (Zeitschrift für angewandte Chemie **21**, 1354, 1729; 1908) führt eine Reihe Unfälle an, die infolge Entzündung von Zelluloidfilms in Lichtspieltheatern entstanden sind; er sagt, daß das Strahlenbündel den Film, wenn er still steht, in wenig Sekunden zu entflammen vermag.

Unsere Versuche zeigten, daß Temperaturen zwischen 325 Grad und 650 Grad zündend wirkten, wobei wir unter Entzündung die augenblickliche Bildung einer Flamme ohne voraufgehende langsame Zersetzung verstehen. Die Ergebnisse waren in hohem Grade beeinflußt von den Versuchsbedingungen, doch steht die Zuverlässigkeit der von uns angegebenen Grenzzahlen außer Frage. Man kann vielleicht sagen, daß unter den ungünstigsten Bedingungen die höhere Temperatur unmittelbar Entflammung herbeiführte, während unter günstigen Entzündungsverhältnissen (gute Berührung und entsprechende Luftzufuhr) schon eine Temperatur von 325 Grad ausreichte. Diese Versuche wurden in zweierlei Art angestellt. Die erste Anordnung bestand darin, daß man schmale Streifen mit dem engen Porzellanrohr eines Thermoelementes berührte. Das Porzellanrohr war zuvor in einem elektrischen Ofen erhitzt worden, dessen Temperatur derjenigen des Versuches entsprach. Wenn das Porzellanrohr die gewünschte Temperatur erlangt hatte,



wurde es schnell herausgezogen und sofort mit der Kante eines Stückes Zelluloid berührt. Man vermerkte, ob Entflammung erfolgte oder nicht. Dann wurde das Porzellanrohr in den Erhitzungsofen zurückgebracht und sobald es konstante Temperatur angenommen hatte, zu einem zweiten Versuche verwendet, bis sämtliche Muster bei einer bestimmten Temperatur durchgeprüft worden waren. Man verminderte nunmehr die Temperatur des elektrischen Ofens und prüfte die Muster bei einer tieferliegenden Temperatur. Die niedrigste Temperatur, bei welcher unter diesen Bedingungen das Muster augenblicklich entflammte, wurde als dessen Entflammungspunkt angesehen.

In einer zweiten Versuchsreihe ließ man behufs Ermittelung des Entflammungspunktes kleine Stücke Zelluloid auf geschmolzenes Blei fallen. Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren: Das Blei befand sich im einseitig geschlossenen Eisenrohre von etwa 250 ccm Rauminhalt. Dieses Rohr stand in einem zweiten Gefäß und war von Eisenfeile umgeben; das Ganze wurde durch eine Gasflamme geheizt. Diese Hilfsmittel gestatteten genaue Einhaltung der Temperatur, die an einem in das Bleibad tauchenden Thermoelement abgelesen werden konnte. Man ließ ein Stückchen Zelluloid von 3—4 mm Durchmesser und den Bruchteil eines Grammes wiegend auf die blanke Oberfläche des Bleies fallen. Als Entflammungspunkt betrachtete man die tiefste Temperatur, bei welcher das Zelluloidmuster entflammte.

b) Verbrennungsgeschwindigkeit.

Zur vergleichsweisen Ermittelung der Verbrennungsgeschwindigkeit wurden Streifen Zelluloid und solche aus Holz von harzigen Fichten und Pappeln nebeneinander abgebrannt. Die ganz dünnen Zelluloidmuster verglich man mit gewöhnlichem Schreibpapier. Die Streifen wurden wagerecht und auch senkrecht gelagert und im letzteren Falle sowohl von unten als auch von oben entzündet. Nach Entflammung des Musters an einem Ende vermerkte man die Zeit zum Abbrennen eines Stückes von 10 cm Länge mit Hilfe einer Stoppuhr.

Aus den so gewonnenen Zahlen folgt, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit für Zelluloid zweimal bis fünfzehnmal größer ist als für dünnes Papier oder Holz der gleichen Abmessung. Ein derbes Stück Zelluloid von 13 qmm Querschnitt brannte praktisch ebenso schnell wie kleinere Muster, während Holz der genannten Abmessung wiederholt erlosch, so daß Vergleichszahlen nicht zustande kamen.

c) Einfluß dauernder Erhitzung auf eine Temperatur unterhalb des Entflammungspunktes.

In der Chemiker-Zeitung des Jahrganges 1905 (Chemiker-Zeitung **29**, 85, 94, 127, 128, 144, 165, 187, 188, 203) entspann sich eine weitläufige Erörterung über die Frage der Neigung des Zelluloids zu freiwilliger Entflammung, wobei auf Vorkommnisse hingewiesen wurde, wie der Entflammung eines Haarkammes während der Benutzung durch die strahlende Wärme eines Ofens. Die Zersetzung von Nitrozellulose ist ein autokatalytischer Vorgang, und wenn sie erst einmal eingesetzt hat, wird die Temperatur der Masse bis zu gefährlicher Höhe anwachsen, sofern eine Ausstrahlung von Wärme seitens der in Zersetzung begriffenen Substanz verhindert ist. Dies zeigten auch folgende Versuche:

Aus einem Stück Zelluloid wurden zwei gleiche Muster von je 13 qmm Querschnitt und 50 mm Länge geschnitten. Man bohrte in jedes eine Oeffnung zur Aufnahme des Thermometers. Das eine Muster wurde mit lose gepackter Baumwolle umhüllt, das andere blieb frei. Beide Muster kamen in ein Erhitzungsbad nach Viktor Meyer, dessen Temperatur vermittelst Amylazetat konstant gehalten wurde. Tafel 3 zeigt die Temperatur des Bades des nicht eingehüllten Musters nach verschiedenen Zeiträumen, diese vom Beginn der Erhitzung an gerechnet.

Tafel 3.

Temperaturen der im Viktor-Meyer-Bade erhitzten Muster.

Erhitzungsdauer nach Stunde und Minute	Temperatur des		
	Bades	freiliegenden Musters	eingehüllten Musters
	Versuch A.		
2 St. 25 M.	136	139	141
2 „ 45 „	136	139	145
3 „ 00 „	135,5	139	148
3 „ 05 „	136	139	150
3 „ 08 „	136	139	153
3 „ 10 „	136	139	155
3 „ 12 „	136	139	158 [1])
	Versuch B.		
— St. 55 M.	134,5	137	124
2 „ 30 „	134	138	134,5
2 „ 38 „	134	138	136
2 „ 5[illegible] „	134	138	138
3 „ 07 „	134	138	138,5
4 „ 30 „	134	138	140
4 „ [illegible]7 „	134	138	142
4 „ 43 „	134	138	143
4 „ 45 „	134	138 [2])	143,5

In beiden Fällen war die Temperatur des nicht eingehüllten Musters anfangs um mehrere Grade höher als die konstante Temperatur des Bades; aber nachdem die Wärmeausstrahlung gleich der Zersetzungswärme geworden war, blieb die Temperatur unverändert. Das eingehüllte Muster dagegen steigerte dauernd seine Temperaturhöhe, bis die Zersetzung schließlich verpuffungsartigen Verlauf annahm. In beiden Fällen erwies sich die umhüllende Baumwolle als angesengt und glimmend; einmal fingen die aufsteigenden Dämpfe Feuer. Gleichartige Versuche bei der konstanten Temperatur von 97 Grad in einem Viktor Meyer-Bade (Wasser als Siedeflüssigkeit) zeigten keine Erhöhung der Temperatur infolge von Zersetzungsvorgängen.

Bei den nächsten Versuchen wurde eine noch tiefere Temperatur gewählt und die Anordnung gemäß Figur 10

[1]) Das Muster ging plötzlich in Rauch auf.
[2]) Desgl.

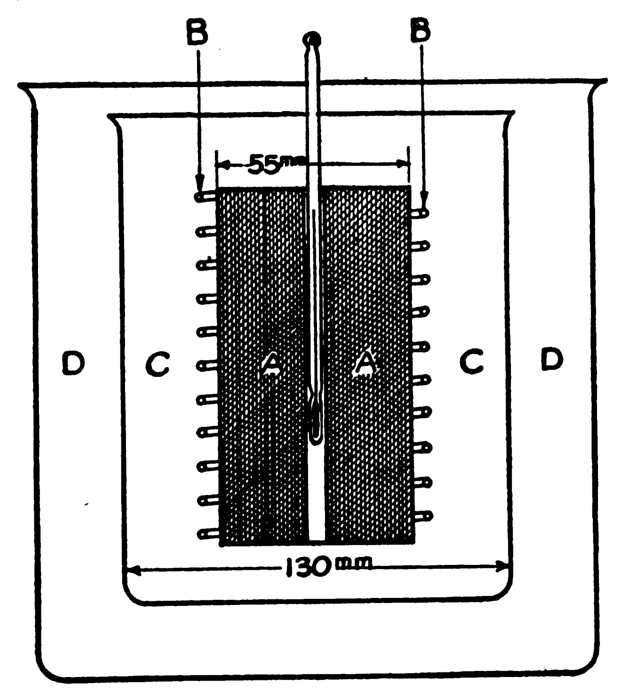


Fig. 10. Vorrichtung zur Zersetzung von Zelluloid.

getroffen. 300 g Zelluloid in Tafeln wurden zu einem Zylinder A zusammengerollt derart, daß in das Innere desselben ein Thermometer eingeführt werden konnte. Den Zylinder umgab eine Bleischlange B, und um diese herum lag eine Schicht lose eingestopfter Baumwolle C. Das Ganze befand sich in einem Becherglase D mit entweder siedendem Wasser in einer Anzahl Versuchen oder Baumwolle in den anderen. Dampf strömte durch das den Zelluloidzylinder umgebende Bleirohr.

In der ersten Versuchsreihe stieg die Temperatur während einer 6½stündigen Beobachtungsdauer von 100 Grad bis auf 138 Grad. 30 Minuten nach der letzten Ablesung zersetzte sich das Muster plötzlich, wobei es das Zimmer mit einer solchen Menge dichter, beißender Dämpfe anfüllte, daß der Aufenthalt darin unmöglich wurde. Nach Abzug der Dämpfe sah man von dem Zelluloid nur noch einen Rückstand schwarzer poröser Asche. Das Becherglas war entzwei, und das Wasser, welches jenes umgab, war eingedrungen und hatte das brennende Zelluloid zum Verlöschen gebracht. Der trocken gebliebene Anteil der einhüllenden Baumwolle schwelte und entflammte bei Zutritt der Luft.

In der zweiten Versuchsreihe war nach 7½stündiger Erhitzung eine Temperatur von 138 Grad erreicht. Der Dampf wurde nun abgestellt. Fünf Minuten später zeigte das Thermometer 139 Grad, und nun trat Zersetzung ein. Einen Augenblick darauf explodierten die unter der Dunsthaube angesammelten Gase und brannten mit etwa 60 cm hoher Flamme. Die Bleischlange wurde dabei vollkommen niedergeschmolzen. Als Hülle in dem äußeren Becherglase diente bei diesem Versuche Baumwolle.

Versuchsreihe 3 hatte nach 7stündiger Erhitzung 162 Grad erreicht, als fünf Minuten nach der letzten Ablesung Verpuffung unter Entwicklung dichter Dämpfe eintrat. Die Baumwollhülle war ins Glimmen geraten und brach in Flammen aus beim Oeffnen und Draufblasen. Die äußere Umhüllung war in dieser Versuchsreihe Sand.

Zwei weitere Versuche wurden angestellt mit Zelluloidwaren ganz anderer Herkunft. In dem einen Falle handelte es sich um Zelluloidtafeln, in dem anderen um Spielwaren, die platt gedrückt und in ähnlicher Weise eingehüllt worden waren. In beiden Fällen fand Verpuffung statt, wobei die Zersetzungsprodukte einmal in Flammen gerieten. Der in die Bleischlange eingeführte Dampf besaß jedesmal etwas mehr als Atmosphärendruck; kurz vor der Eintrittsstelle in das Bleirohr hatte er 110—120 Grad.

Als in einem Versuche zum Zwecke der Einhüllung Sägemehl verwandt wurde, trat selbst nach fortgesetzter Erhitzung keine Verpuffung ein. Beim Oeffnen fand sich jedoch, daß die Zelluloidwaren angesengt und auch sonst stark zersetzt waren.

d) Einfluß von Reibungswärme.

Bekanntlich kann sich Zelluloid durch Reibung, z. B. beim Sägen, entzünden; unter anderem erlebten wir es, daß ein Zylinder aus Zelluloidtafeln, der auf Länge abgesägt werden sollte, bei der Arbeit entflammte. Nachdem der Einschnitt mit der Kreissäge etwa 5 mm eingedrungen war, begann plötzliche Zersetzung. Die Zelluloidrolle wurde schnell in fließendes Wasser geworfen, doch setzte sich die Zersetzung solange fort, bis jene völlig von Wasser bedeckt war. Die Dämpfe erfüllten einen Arbeitsraum von 16 m im Quadrat so voll dichten, beißenden Rauches, daß er verlassen werden mußte. Beim Nachwägen ergab sich, daß das Muster 100 g an Gewicht eingebüßt hatte.

e) Ablöschen brennenden Zelluloids.

Das Verhalten des Zelluloids unter den vorgenannten Versuchsbedingungen regte die Frage an, ob Umstände eintreten könnten, die es unmöglich machen, brennendes Zelluloid mit Hilfe von Wasser abzulöschen. Um hierüber ins Klare zu kommen, wurde ein Kästchen in den Abmessungen $5 \times 5 \times 10$ cm aus 3 mm starkem Holze mit genau passenden Streifen Zelluloid gefüllt. Zwischen je mehreren Streifen lag Seidenpapier, um die übliche Verpackungsart möglichst nachzuahmen. Das Kästchen konnte durch Schiebedeckel geschlossen werden. Das darin befindliche Zelluloid wurde mit einem heiß gemachten Glasstabe berührt und auf diese Weise eine Zersetzung ohne Flammenbildung eingeleitet. Dann kam das Ganze unter Wasser. Die Zersetzung nahm ihren Fortgang ganz wie an freier Luft; Wolken von Rauch stiegen auf, die den Zutritt des Wassers verhinderten, bis alles Zelluloid verbrannt war.

5. Schlußfolgerungen.

Nachstehende Schlußfolgerungen sind zwar nicht alle neu, aber sämtlich durch unsere Versuche begründet.

1. Zelluloid und ähnliche plastische Massen zeigen gegenüber höherer Temperatur kein wesentlich anderes Verhalten als Nitrozellulose. Ein Unterschied besteht nur dem Grade nach, nicht der Art nach. Die Nitrozellulose wirkt als solche im Zelluloid, d. h. als eine Lösung von Nitrozellulose in Kampfer oder einem anderen Gelatiniermittel, nicht als chemische Verbindung. Die Zumischung von 20 Prozent Zinkoxyd vermindert nicht die Zersetzungsgeschwindigkeit der im Zelluloid enthaltenen Nitrozellulose; eher ist ein leichtes Anwachsen derselben zu beobachten.

2. Die Zersetzung der Nitrozellulose im Zelluloid beginnt bei etwa 100 Grad. Oberhalb dieses Punktes kann die Zersetzungswärme die Temperatur der Masse bis zum Entflammungspunkte steigern, wenn Wärmeverluste durch Strahlung verhindert sind.

3. Oberhalb 170 Grad vollzieht sich die Zersetzung des Zelluloids mit explosionsartiger Heftigkeit, wie im Falle der Nitrozellulose.

4. Die Geschwindigkeit der Verbrennung ist fünf- bis zehnmal größer als diejenige von Pappelholz, Fichtenholz oder Papier gleicher Abmessungen unter sonst gleichen Bedingungen.

5. Zelluloidwaren können durch kurze Berührung mit Körpern einer Temperatur von 430 Grad, d. h. noch unterhalb dunkler Rotglut, entflammt werden.

6. Ungeachtet großer Unterschiede in den einzelnen Mustern haben sich dennoch keine wesentlichen Verschiedenheiten zwischen Zelluloiden amerikanischen und solchen ausländischen Ursprungs gezeigt, ebenso wenig zwischen Rohzelluloiden und Zelluloidwaren.

7. Die Haltbarkeit von Zelluloid wird am besten nach einer Zeit-Temperaturkurve beurteilt, indem man die Zeit ermittelt, nach welcher kleine Muster bei verschiedenen Temperaturen, beispielsweise 170 Grad, 180 Grad, 200 Grad und 220 Grad verpuffen.

8. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte sind giftig und leicht entzündlich; sie können durch die Zersetzungswärme des Zelluloids selbst entflammt werden.

9. Die Zersetzung des Zelluloids ist eine autokatalytische Reaktion, und obschon nicht notwendig explosiv, kann sie sich doch leicht dieser Grenze nähern.

Referate.

F. Vertova, Die Linoleumindustrie. (I Progressi nelle Industrie Tintorie e Tessili XX, 41—49 1921.) Das Leinöl hat den Hauptanteil bei der ganzen Linoleumfabrikation und stellt nicht nur ein Bindemittel dar, sondern ist der wichtigste Bestandteil, der der Ware die gewünschte Elastizität und die Widerstandskraft verleiht. Bald nach der Ankunft in den Fabriken wird das Leinöl in große Behälter gefüllt, wo es im Laufe von einigen Monaten alle Unreinlichkeiten absetzen kann. Für mindere Zwecke nimmt man mitunter andere Oele wie z. B. das Fischöl, aber nur dann, wenn sie sich besonders dafür eignen. Indem man Tücher mit Leinöl behandelt und sie durch Luft und Wärme oxydiert, erhält man das Linoxyn, eine elastische Masse, die neutral und in Aether unlöslich ist. Es oxydiert sich übrigens weiter und gibt dann eine flüssige Masse, das überoxydierte Oel. Dieser Prozeß, welcher in den Linoleumfabriken Altwaltonverfahren genannt wird, benötigt unzweifelhaft eine lange Zeitdauer, aber auf eine viel schnellere Weise kann man durch das Taylorverfahren zu einem brauchbaren Produkt kommen. Dabei wird das Leinöl hoher Temperatur ausgesetzt und in die kochende Masse Luft eingeblasen, wobei sie sich zu einem gummiartigen, elastischen Körper, dem Schwarzöl, polymerisiert.

Für das Waltonverfahren bestehen zwei Abarten, das Alt- und das Neuwaltonverfahren. Beim ersteren wird das Leinöl nach vorhergehendem Zusatz an Trockenmitteln in großen Kesseln gekocht und darauf vermittelst einer Rohrleitung in einen Behälter, der sich in der Nähe des Verwendungsortes befindet, geschafft. In großen und gut geheizten Räumen spannt man lange Baumwolltücher dicht nebeneinander aus. Der Inhalt eines Oxydationshauses an Tüchern ist verschieden. So hat man z. B. solche, welche 480 Tücher von 80 cm Breite und 4,55 m Länge fassen, so daß das Haus 1747 qm Stoff enthält oder, da man beide Seiten zur Oxydation benutzt, eine Oberfläche von 3494 qm besitzt. Das gekochte Oel wird täglich mittelst Pumpen auf die Tücher gebracht und, da es in dünner Schicht über eine große Oberfläche ausgebreitet ist, trocknet es durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft zu Linoxyn ein. Dabei entwickeln sich saure Dämpfe, die das Betreten der Oxydationshäuser erschweren. Nach jedem Begießen der Gewebe formt sich also eine feste Schicht oxydierten Leinöles, die im Verlaufe von etwa fünf Monaten zu einer Dicke von mehr als 2 cm heranwächst. Die Tücher werden dann aus den Oxydationshäusern entfernt und ins Magazin gebracht. Dieser Vorgang dauert sehr lang und wenn man 3 Monate auf das Ablagern des rohen Leinöles, 5 Monate auf die Oxydation und 1 Monat auf das Aufspeichern rechnet, vergehen nicht weniger als 9 Monate mit der Vorbehandlung des Oeles. Die Vorteile des Altwaltonverfahrens liegen aber darin, daß das Leinöl alle seine guten Eigenschaften bewahrt und man daraus das beste Linoleum erhält. Das Neuwaltonverfahren arbeitet viel rascher und gibt ebenso gute Ergebnisse. Dazu füllt man 3—4000 kg rohes Leinöl in einen Kessel, der sich am Boden eines Turmes befindet und pumpt es nach dem Erwärmen auf 50° in ein Gefäß mit durchlöchertem Boden, von wo es in Form von dünnen Strahlen nach unten zurückfließt, um immer wieder den gleichen Weg zu machen. Nach 5—6 Tagen hat das Oel eine Voroxydation erlitten und gelangt jetzt in eine heizbare liegende Rührtrommel, die etwa den fünften Teil der Oelmenge des Turmes faßt, und wird während etwa 5 Stunden vermittelst des Rührers unter Lufteinblasen durchgerührt. Sowie aus dem Probehahn ein dickes und beim Abkühlen leicht festwerdendes Oel herausfließt, entleert man die Maschine, indem man das Produkt in Schüsseln schüttet, worauf es auf die Dauer von 7 Tagen in einem auf 70° geheizten Ofen belassen wird. Nach solcher Behandlung hat das Oel ein schwammartiges Aussehen, ist trocken, elastisch und weißgelb. Es wird genau wie das Tücherlinoxyn weiterbehandelt.

An diesem Punkte beginnt die Leinölzementfabrikation. Das oxydierte Leinöl wird mit Kolophonium und Kauri gemischt und in einem entsprechenden dampfgeheizten Kessel in eine dichte, kautschukähnliche Paste, die man Zement nennt, übergeführt.

Zwei weitere Rohmaterialien, welche zur Linoleumfabrikation dienen, sind Kork- und Holzmehl. Lange Zeit benutzten etliche Linoleumfabriken die Abfälle der Korkstopfenfabrikation aus Spanien und Portugal, aber heutzutage nimmt man die Korkrinde so, wie sie vom Baum geschält wird. Das Holzmehl wird durch Mahlen von Sägespänen, am besten von solchen aus Tannenholz erhalten. Der Kork wird durch zweckmäßige Brecher zuerst gekörnt, dann mit Hilfe von Mühlen mit großen horizontalen Steinen gemahlen und mit Sieben von verschiedener Bespannung für die verschiedenen Linoleumarten gesichtet.

Es folgt nun die Mischerei, wo mächtige Maschinen das Mischen des Oelzements, des Mehles und der gewünschten Mineral- oder chemischen Farben vornehmen. Die wichtigsten Farben sind Lithopone, Ocker, Eisenoxyd, Preußischblau, Ruß, Chromgelb und -grün, Zinnober, die natürlichen Erden, Umbra, Berlinerrot, andere rote und sonstige Farben. Die Mischmaschinen bestehen aus einem Walzwerk, einem Wurstmacher und einer Kratzmaschine. Sie mischen und zerteilen den Stoff zu einer gleichmäßigen und gutgekörnten Masse. Diese einfarbige Paste läßt sich zur Herstellung einfarbigen Linoleums verwenden. Um Granit und Inlaid zu erhalten, hat man nur eine Mischung von farbigen Massen in bestimmten Verhältnissen zu bewirken. Die Herstellung des Uni- und Granitlinoleums geschieht mittelst der Kalander. Der Kalander besteht aus vier Walzen, von denen die beiden ersten zum Aufbringen der Masse auf das Gewebe und die beiden anderen zum Glänzendmachen des Linoleums dienen. Die Fabriken der Società del Linoleum in Mailand sind im Besitze von vier derartigen Kalandern, von denen einer mit Walzen von 320 m Länge und etwa 1 m Durchmesser ausgestattet ist. Angetrieben werden die Kalander durch kleine Dampfmaschinen.

Die Linoleummasse wird automatisch zum Kalander befördert und auf die 2 oder 3 m breite Jute geschüttet. Das in Länge von 300 m zu Rollen aufgewickelte Grundgewebe wird hinter den Kalander gesetzt und begleitet die Masse zwischen die beiden hinteren Walzen, durch deren starken Druck sie zwischen die Maschen des Gewebes gepreßt und dadurch fest anhaftend gemacht wird. Sodann geht's durch die beiden Glättwalzen und weiter über eine Kühlwalze, worauf das Linoleum zu großen Rollen aufgewickelt wird.

Nach dem Bestreichen mit Rückseitenfarbe wandert das Linoleum in die Trockenhäuser, die 15—16 m hoch sind und durch Dampfheizung erwärmt werden. In ihnen erhält das Linoleum seine Reife. Eine einzige Gruppe von Trockenhäusern verfügt über eine Oberfläche von mehr als 60000 qm. Nach dem Trocknen gelangt das Linoleum in den Schneidesaal, wo es durchgesehen, auf 26 m langen Tischen zugeschnitten, aufgerollt, eingepackt und bis zum Versand eingelagert wird.

Das Inlaid gibt einen Fußboden von künstlerischem Geschmack in abwechslungsreichen Mustern. Im Granit haben wir schon eine mehrfarbige Oberfläche aus gewöhnlich 2—3 Farben, aber man erzeugt immer eine Granitierung derselben Form mehr oder weniger groß entsprechend der Korngröße der Massen und der Maschenöffnung der Bespannung der Siebe, in denen die verschiedenfarbigen Massen gemischt werden. Granit ist dem Inlaid, welches mit Hilfe von Formtischen und hydraulischen Pressen hergestellt wird, in jeder Weise unterlegen. Für Inlaid wird jede Masse von einer Farbe besonders erzeugt, in sehr feine Körnung verwandelt und jede Farbe in die zugehörigen Schablonen, je nach dem Muster zwei, drei, vier Stück, geworfen. Unter den Schablonen läuft das wohlgespannte Grundgewebe, auf welches durch die besagten Schablonen die verschiedenen Farben aufgebracht werden und nach dem letzten Auftrag ist das Muster vollkommen fertig. Vom Gewebe haben die Schablonen je nach der Stärke I, II und III einen bestimmten Abstand. Das Gewebe mit der Masse wird unter der Presse, die besonders genau sein muß, um genügenden und gleichmäßigen Druck auszuüben, zusammengepreßt. Der notwendige Druck wird von Akkumulatoren geliefert, die von fortwährend in Tätigkeit befindlichen Pumpen gespeist werden. Die Preßbetten der Presse sind mit Dampf geheizt und unter dem Einfluß der Wärme wird der Linoleumstoff plastisch und der ausgeübte starke Druck verwandelt die 14 oder 9 oder 5 mm hoch aufgeschüttete Linoleumschicht in eine 3,3 oder 2,2 oder 1,7 mm starke, äußerst dichte und mit dem Gewebe gut vereinigte Ware. Nach dem Pressen wird Inlaid genau wie Uni und Granit weiterbehandelt.

Linkrusta, welche eine prächtige Bekleidung für Wände bei der Ausschmückung moderner Wohnungen darstellt, wird mit kleinen Kalandern, die außer den Arbeitswalzen mit einer Musterwalze, in welche das gewünschte Muster eingeschnitten ist, ausgestattet sind, auf einem Papieruntergrund erzeugt. Die je nach der herzustellenden Farbe gefärbte Linkrustamasse wird erst auf das Grundpapier gewalzt und wandert dann zwischen die Musterwalze. Die Linkrusta wird darauf aufgewickelt und, ohne ins Trockenhaus gekommen zu sein, verkauft.

Die Linoleummassen verursachen bei der Fabrikation die größten Schwierigkeiten, weil sie, während sie gefärbt werden, eine Reihe verwickelter geheizter Mischmaschinen durchlaufen, was die Farben ändern kann. Besonders beim Granit und Inlaid müssen die Massen von verschiedenen Farbtönungen immer ein gleiches Muster zusammen geben und dürfen sich nicht ändern, wenn sie der Hitze und dem Druck der Kalander und Pressen ausgesetzt werden. Ein anderer wichtiger Faktor ist die Plastizität des Linoleumstoffes, welcher austrocknen und unbrauchbar werden könnte. Gleich nach der Herstellung bringt man die Inlaidlinoleummasse in große Gefrierräume, aus welchen sie erst im Augenblick ihrer Verarbeitung zu Ware entnommen wird.

Sehr entwickelt ist das Bedrucken des Linoleums. Mit künstlerischem Geschmack druckt man auf die Oberfläche irgend einen Dekorationsvorwurf. Diese Arbeitsabteilung zerfällt in zwei Teile, in die Farbenbereitung und in die Druckerei. Die Druckmuster sind sehr zahlreich. Man erhält sie mit Hilfe von Druckblöcken, die mit großer Kunstfertigkeit in den Fabriken der Società del Linoleum eingeschnitten werden. So schön nun das Drucklinoleum ist, mit dem Inlaid, dessen Muster bis auf das Jutegewebe reicht, kann es nicht wetteifern. Da der Druck bloß oberflächlich ist, beschränkt sich das Bedrucken auf dünnes Linoleum. Aber auch diese Linoleumqualität hat große Nachfrage, da der Druck sehr widerstandsfähig ist.

Die Linoleumfabriken müssen gegen die Feuersgefahr gut ausgerüstet sein. In ihnen stehen daher Pumpen und Löscheinrichtungen fortwährend bereit. Die Feuerwehrleute stellt das Fabrikpersonal, während für einen dauernden Wachtdienst schichtweise gesorgt ist.

Der Linoleumfußboden hat seiner ausgezeichneten Eigenschaften wegen viele Holzböden ersetzt. Sein geringes Wärmeleitungsvermögen verhindert die Ableitung der Wärme in den Fußboden. Für Wasser ist er undurchdringlich, das Aufsaugevermögen für Feuchtigkeit ist zu vernachlässigen. Der Mangel an Rissen läßt seine leichte



Reinigung zu, es genügt einfaches Abkehren und ein Tuchfetzen, um ihn zu glänzen. Seiner glatten Oberfläche wegen kann er keinen Herd für Bazillen wie Holzfußboden bilden. Sein Verhalten gegen die wichtigsten Desinfektionsmittel ist ausgezeichnet, da er sich nicht einmal bei der Behandlung mit konzentrierten Sublimatlösungen verändert, weshalb er gleichzeitig neben seiner Bazillenreinheit in Sanatorien so geschätzt ist.

Verlegtes Linoleum ist nicht entflammbar und brennt erst, wenn es beiderseitig vom Brande ergriffen ist.

Die verschiedenen Linoleumsorten lassen sich in zwei Arten einteilen, in solche, wo die Farben und Muster nur oberflächlich sind, und in solche, wo die Färbungen die Deckmasse in ihrer ganzen Stärke durchdringen. Zur ersten Art gehört das bedruckte Linoleum und zur zweiten das Uni-, Granit- und Inlaidlinoleum. Das Unilinoleum zerfällt in zwei gänzlich verschiedene Abarten, in das eigentliche Linoleum und das Korklinoleum. Das erste ist kompakt, mit glatter Oberfläche und nicht aufsaugend, das zweite ist leicht und geräuschdämpfend. Die meisten Fußböden werden mit gewöhnlichem Linoleum belegt, weil es leicht abwaschbar und dauerhaft ist, während in den Fällen Korklinoleum Anwendung findet, wo seine Vorzüge direkt gefordert werden.

Jede Linoleumsorte wird in verschiedenen Stärken hergestellt, die Stücklänge beträgt 25 m und die Breite 200 oder 300 cm. Zum Verlegen muß der Boden eben, glatt, gleichmäßig, fest, vollständig trocken und rein sein. Das Linoleum wird mit besonderen Kitten befestigt und es wäre wünschenswert, daß man bei allen Neubauten die Verwendung von Linoleum vorsehen sollte, indem man in jedem Raume einen Fußboden von Zement, Asphalt oder einem anderen Material, auf dem es ohne Mühe gelegt werden könnte, herstellt.

Die Società del Linoleum di Milano macht nicht nur in Italien und der Schweiz gute Geschäfte, sondern auch in Frankreich, Spanien (Madrid), Aegypten (Kairo), Norwegen, Rumänien usw. Nachdem es der italienischen Linoleumindustrie gelungen ist, sich von der fremden Konkurrenz zu befreien, behauptet sie siegreich ihre Stellung und hat neue Anlagen im Bau, die die Erzeugungsmenge zu verdoppeln gestatten.

F. Vertova benutzte für seine Veröffentlichung Mitteilungen der Società del Linoleum und außerdem die bestehende Literatur, die er nicht anführt, obwohl er sogar aus F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. VII, 623 die Abbildung zur Herstellung von Linoleum nachdruckt. Die Società del Linoleum hat bekanntlich von der aufgelösten ersten österreichischen Linoleumfabrik in Triest den größten Teil der Linoleumspezialmaschinen und zwar 1 Kalander, 4 hydraulische Pressen nebst zwei Inlaidarbeitstischen und den zugehörigen Schablonen, die Kühlanlage für Linoleumstoff, die Rotationsdruckmaschine samt den gesamten Druckwalzen, die Handdrucktische nebst den Druckformen, die Trockenhaus- und Oxydationshauseinrichtungen, zwei Zementpfannen und eine Reihe von Mischmaschinen gekauft. Felix Fritz.

Bücher-Besprechungen.

Deutsche Faserstoffe und Spinnpflanzen. Herausgegeben von Dr. **R. Escales.** Kommissionsverlag G. D. W. Callwey in München. Preis jährlich Mk. 80.—, bezw. vom 1. Januar 1922 ab Mk. 100.—

Diese Zeitschrift ist besonders für die Erzeuger und Verbraucher von Kunstseide, Stapelfaser, Chappe u. a. wichtig, ferner für die Interessenten von Papier- und Zellstoffgarnen, Flachs, Hanf u. a. Das Mai-Heft bringt u. a. eine Arbeit über die neue Hölken-Seide, im Juni-Heft wird über die Lage in der Kunstseidenindustrie berichtet, sowie über ein neues Spinnverfahren für Kunstfäden, im Juli-Heft finden wir Aufsätze über die geschichtliche Entwicklung der Kunstseide sowie über Fällbäder bei Herstellung künstlicher Fäden, im August-Heft interessiert ein Aufsatz über Lanofil, im September-Heft findet sich eine Arbeit über Beurteilung von Faserstofferzeugnissen auf Grund von Festigkeit und Dehnung, im Oktober-Heft ein Aufsatz: Optische Untersuchungen in der Kunstseiden-Industrie.

Die Spinnbäder zur Herstellung von Viskosekunstseide werden im November-Heft behandelt, woran sich ein Aufsatz über die Beurteilung der Chappeseidengewebe schließt. — Sehr wichtig sind die ausführlichen Patent-Berichte, die in jeder Nummer enthalten sind, ferner die Wirtschaftliche Rundschau, die technischen Notizen und Patentlisten.

Patent-Bericht.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

Oesterr. Patent Nr. 83277. Hubert Haselberger in Spital am Pyhrn. Verfahren zur Herstellung eines die Adhäsion von Riemen o. dgl. erhöhenden Mittels. Die bei der Gewinnung von Glyzerin durch Gärung verbleibenden, wasserlöslichen Rückstände (Flamentol- oder Protolpech) werden unter Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit in sirupähnliche Konsistenz gebracht. Zweckmäßig werden die Alkalien oder Erdalkalien der Lösung bei Siedehitze zugesetzt. K.

Brit. Patent Nr. 100792. Fritz Pfleumer in Dresden und Hermann Pfleumer in Loschwitz bei Dresden. Verfahren zur Erhöhung der Dichte von Bauholz. Unter Druck wird das Holz mit geschmolzenem Asphalt bei 90° C behandelt. K.

Brit. Patent Nr. 101205. Elektro-Osmose Aktiengesellschaft (Graf Schwerin-Gesellschaft) in Frankfurt a. M. Verfahren zum Imprägnieren von Holz, Stein, Geweben und anderen künstlichen oder natürlichen Stoffen. Die Stoffe werden mit einer chemischen reinen Lösung von Kieselsäure getränkt. K.

Brit. Patent Nr. 101365. Nelson Benajat Arnold in Brooklyn. Anstrichmasse. Man mischt Zinkoxyd (300 ℔), Kieseisäure (57 ℔) und 19 Gallonen) Leinöl. K.

Brit. Patent Nr. 104032. Charles Frederick Cross in London. Verfahren zur Behandlung von verholztem vegetabilischen Material zwecks Konservierung und Erhaltung seiner Färbung. Verholztes vegetabilisches Material (wie Holz, Jute, Stroh) wird mit Hydroxylamin nach eventueller Bleichung behandelt. K.

Brit. Patent Nr. 107911. George Edward Heyl, London. Kreosotersatz. Als Kreosotersatz für das Imprägnieren von Bauholz dient eine Lösung von Naphthalin, das durch Abkühlen von mit Alkali und Schwefelsäure behandeltem Kohlenteeröl erhalten wird, in einem Mineralöl. K.

Brit. Patent Nr. 113612. Iwao Suzukawa, Hiroshima Ken, Japan. Anstrichmittel für Kesselböden. Man mischt eine Verbindung von Chinin oder Strychnin und Phenol (erhalten durch Erwärmen der Mischung beider), in Benzol gelöst mit einer Metallseife und einem Metallpulver, setzt Harz, ein flüchtiges Lösungsmittel und einen Farbstoff zu. K.

Brit. Patent Nr. 122940. Cecil Hay Murray in London. Verfahren zur Herstellung eines Wasseranstrichs. Man läßt einen Alaun auf eine Kaseinlösung oder auf Kasein und Seife einwirken, wäscht, mahlt und suspendiert den erhaltenen Niederschlag in Wasser und setzt eventuell einen Farbstoff zu. K.

Brit. Patent Nr. 131922. Ernest Damerau in Bingen a. Rh. Verfahren zum Imprägnieren von Bauholz. Um die Absorptionsfähigkeit des Holzes zu erhöhen, wird vor der üblichen Behandlung mit Dampf, der Säure (Salzsäure) enthält, behandelt. K.

Brit. Patent Nr. 137878. Fredk. Böhm Limited und Charles Alwin Reihl in London. Verfahren zur Herstellung von für Zement und Beton geeigneten Anstrichölen. Ein trocknendes oder halbtrocknendes oder ein nichttrocknendes Oel wird zu einer festen Masse polymerisiert, dann in Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin, Tetrachloräthan oder Pentachloräthan gelöst und sodann mit Terpentin oder einem Terpentinersatz verdünnt. K.

Brit. Patent Nr. 138185. John Henry Tully in Birkenhead Cheshire. Masse zum Wasserdichtmachen. Zum Wasserdichtmachen von Leder soll ein Gemisch von Leim, Bienenwachs, Harz, Eichenfirnis, Petroleumgallerte, Essig, Terpentin, Benzolin und vegetabilisches Schwarzpulver hergestellt werden. K.

Brit. Patent Nr. 139974. Alphonse Lambert in Rom. Verfahren zum Härten und Konservieren weicher, durchdringbarer Hölzer. Die Hölzer werden mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfer- und Zinksalzen, Borax und Kalichromat und mit durch Wasser verdünntem Zement behandelt. K.

Brit. Patent Nr. 146676. Charles Arthur Allison in London. Präparat zum Schützen von Metalloberflächen. Man mischt gemahlenen Borax mit Dextrin. K.

Brit. Patent Nr. 146796. Leo Victor Clarke Taxical und Clarence Burnbay Clarke in London. Präparat zum Schützen von Metalloberflächen. Man löst weißes Dammarharz in Benzin oder dergl. oder in „Terpentinersatz". K.

Brit. Patent Nr. 147310. Cecil Hay Murray in Liverpool. Neues Schutzmittel. Das zum Ueberziehen von Holz, Metall, Stein usw. geeignete Mittel, das auch diese Stoffe wasserdicht macht, besteht aus einer Emulsion aus Wasser, Seife, Harz, ungekochtem Holzöl und eventuell Kasein, das mittels Alkali in Lösung gebracht ist. Zu der Emulsion werden Füll- und Farbstoffe gesetzt. K.

Brit. Patent Nr. 150551. Mone Rachel Isaacs in Philadelphia. Ueberzugs- oder Anstrichmittel. Man mischt Kasein, Kalk, ein Fluorid, einen Füllstoff (Gips, Zement) und eventuell einen Farbstoff miteinander. K.

Brit. Patent Nr. 150598. The British Thomson-Houston Company Limited in London. Stoffe zum Ueberziehen von Glasflächen. Man mischt Natriumsilikat, Magnesiumsilikat und einen unlöslichen Farbstoff (Zinkoxyd), K.

Brit. Patent Nr. 151661. Ineo de Vecchis in Rom. Verfahren zum Konservieren und Feuersichermachen von Holz. Man läßt eine Lösung von Doppelsulfaten oder Chloriden des Kupfers, Zinks und Magnesiums mit Ammonium und eventuell freiem Alkali auf das Holz einwirken. K.

Brit. Patent Nr. 152427. Roland Edgar Slade in London. Verfahren, Holz grau oder schwarz zu färben. Holz wird mit einer Eisensalzlösung imprägniert, getrocknet, mit einer Tanninlösung und schließlich mit einem Alkali (Kalkwasser, Ammoniak) behandelt. K.

Brit. Patent Nr. 152869. Percy Rowed Lang in Staines, Middlesex. Verfahren zur Herstellung von Produkten zur Erzeugung von Fußbodenbelägen, künstlichem Holz usw. Kork, Holz od. dgl. werden in einem Vakuumapparat von der darin enthaltenen Luft und Flüssigkeit durch Erhitzen befreit. K.

Brit. Patent Nr. 153081. Alexander Hutchison in London. Nicht entzündbarer, wasserdichter Anstrich. Man mischt Zinkoxyd, gekochtes Oel, eine Lösung aus Wasser, Leim, trocknendem Oel und Karbolsäure und ein flüssiges Natriumsilikat, sowie Kochsalz. K.

Brit. Patent Nr. 159543. Charles Horace Ivinson und George Shepherd Robert in London. Anstrichmasse. Die Anstrichmasse für Metalloberflächen, Holz usw., zum Schutze gegen korrodierende Chemikalien, Atmosphärilien usw. besteht aus einer Asphaltlösung in einem flüchtigen Lösungsmittel (Benzol), Metalloleaten oder -stearaten und — oder — Gummi, Paraffin, Leimfarben, Leinöl oder einem anderen trocknenden Oel, Terpentin und einem Farbstoff. K.

Brit. Patent Nr. 20977/1914. Dr. F. Pollak in Wien. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Das in Gegenwart von so wenig als möglich Kondensationsmitteln aus Phenolen und Aldehyden erhältliche lösliche Produkt wird wiederholt mit Wasser von weniger als 40° C und einer wässerigen Lösung von Phenollösungs- oder -Oxydationsmitteln gewaschen und schließlich mit Wasser ausgewaschen. K.

Brit. Patent Nr. 23054/1914. Henri Terrisse in Genf und The Indestructible Paint Company, Limited in London. Verfahren zur Herstellung von Firnissen, Lacken, Produkten für wasserdichte Ueberzüge, Schutzpräparate, Anstriche usw. Man löst die Verbindungen esterifizierter fossiler Harze in Leinöl, Tungöl, Terpentin usw. K.

Brit. Patent Nr. 877/1915. James Peter Wright, Barrow-in-Furness. Lack und Emaille für Metallflächen. Man mischt Mineralpech, Harz, Graphit, Schlämmkreide, gepulverte Sikkative und Fichtenteeröl. K.

Brit. Patent Nr. 12288/1915. James Mc Cutcheon in Sunderland, Durham. Poliergemisch für lackierte Oberflächen wie Motoren- oder Wagenkarosserien. Man mischt Weinessig, rohes Leinöl, Paraffinöl und Antimonbutter miteinander. K.

Amerikan. Patent Nr. 1142610. William W. Norman in Hunterville, Miss. Verfahren zum Behandeln von Holz. Der Kern des Holzes wird zunächst abgeschlossen um zu verhindern, daß Flüssigkeit eindringt und dann ein Mittel (Druckluft) unter Druck in die Region des Saftes eingepreßt, um den Saft herauszupressen, worauf man die Imprägnierflüssigkeit zutreten läßt. K.

Amerik. Patent Nr. 1359535. Marcus Benjamin Sacks in Philadelphia. Möbelpolitur. Man mischt gekochtes Leinöl (1 Gallone), Terpentin (1 Nössel) und Weinessig (1/4 Gallone). K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

Brit. Patent Nr. 102522. John Gibb in Glasgow. Verfahren zur Herstellung von Produkten zum Pflastern und Bauen. Man mischt Sägemehl, das mit Wasser getränkt ist, mit Portlandzement mit oder ohne Sand und kleinen Steinen. K.

Brit. Patent Nr. 103775. John Charles Sperni und Lawrence Stevens Burt in London. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen und Platten od. dgl. zu Bauzwecken. Man mischt Sägespäne, gebrannten Magnesit, Magnesiumchlorid und Bimsstein und setzt eventuell einen Farbstoff und — oder eine kleine Menge rohes Leinöl zu. K.

Brit. Patent Nr. 115439. Richard Weiß in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Hornmassen aus Kasein. Angefeuchtetes Kasein wird mit sulfonierten Fettsäuren (Türkischrotöl) in Knetmaschinen unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Hitze verarbeitet. K.

Brit. Patent Nr. 130342. Paula Warmund in Zürich. Flüssigkeit zum Verschließen von feinen Oeffnungen in Fahrradschläuchen usw. Die Flüssigkeit, die in die Schläuche eingeführt werden soll, besteht aus Zucker, Reismehl, einem Flüssigkeitsbindemittel (Gummi), Sulfitzelluloseablauge und verschiedenen erdigen Bestandteilen (z. B. Magnesia). K.

Brit. Patent Nr. 21484/1914. Gesellschaft für Elektro-Osmose m. b. H. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Gelatine für photographische Emulsionen. Die Gelatine wird nach dem Verfahren des britischen Patents Nr. 21448/1914 gereinigt. K.

Brit. Patent Nr. 7703/1915. Ramón Castells in Barcelona. Ersatzstoff für Siegelwachs, Ebonit und Kautschuk. Man mischt 350 g Harz (Kolophonium), 300 g reinen Kautschuk, 100 g Ligroin oder Naphtha, 100 g Schwefel und 200 g Bleiweiß oder Spanischweiß unter Schmelzen. K.

Brit. Patent Nr. 11563/1915. Hans Blücher, Leipzig und Ernst Krause in Steglitz. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Hefe oder ein anderer Eiweißstoff, eventuell in Mischung mit Füllstoffen, Leim, Harz und Zelluloid, wird mit Formaldehyd behandelt und das dabei erhaltene Produkt der kombinierten Wirkung von Hitze und hohem Druck ausgesetzt. K.

Brit. Patent Nr. 15365/1915, 100073 und 100392. Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel in Berlin. Verfahren zur feinen Zerteilung gelatinisierender Stoffe. Man läßt die Lösungen von Leim, Gelatine u. dgl. in eine Kühlflüssigkeit wie Benzol, Trichloräthylen, Kohlenstofftetrachlorid, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Benzylalkohol u. dgl. in Tropfenform eintreten. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Bayerische Lederstoffwerke Aktien-Gesellschaft, Sitz Augsburg, Aktiengesellschaft, errichtet mit Vertrag vom 28. Oktober 1921. Gegenstand des Unternehmens ist der Betrieb einer Kunstlederfabrik und verwandter Fabrikationen. — Das Grundkapital beträgt 2000000 Mk. und ist in 2000 auf den Inhaber lautende Aktien zu je eintausend Mark eingeteilt. Vorstandsmitglieder sind: 1. Biermann, Julius, Direktor, 2. Cahn, Erich, Kaufmann, beide in München. — Ausgabe der Aktien erfolgt zum Nennwert. Der Vorstand der Gesellschaft wird vom Aufsichtsrat bestellt. Die Gründer, die sämtliche Aktien übernommen haben, sind: 1: Adolf Bernheim, Kaufmann, 2. Franz Bachmann, Direktor, 3. Richard Knecht, Direktor, 4. Max Hempel, Kaufmann, 5. Eduard Singer, Direktor, alle in München. Mitglieder des ersten Aufsichtsrats sind: 1. Eugen Schweisheimer, Bankier in München, 2. Hans Biermann, Kaufmann in Fürth i. B., 3. Kommerzienrat David Löwenthal in München, 4. Geheimer Kommerzienrat Carl von Günther in München.

Verbandsgründung. Ein Verband der Fabrikanten von Kunsthorn- und Perlmutterknöpfen Deutschlands e. V. ist, nach dem „Konf.", in Magdeburg gegründet worden. Der Verband bezweckt die Wahrnehmung der wirtschaftlichen Interessen der Kunsthorn- und Perlmutterknopfindustrie. (Geschäftsstelle: Berlin SW 63, Zimmerstraße 3—4.)

Technische Notizen.

Besondere Flächendekore für Zelluloid und Kunstmasseperlen. Von O. Parkert. Flächendekore auf Zelluloid und Kunstmasseperlen werden in neuerer Zeit häufiger angewendet. Es erscheint uns daher zweckentsprechend, wenn wir dieser Sache einmal einige Aufmerksamkeit zuwenden.

Nach Gaube stattet man Zelluloidperlen zuweilen mit Bronzefarben aus, indem man feinstgeschlämmten Metallstaub mit Methylalkohol zu einem Brei anreibt und denselben auf die vorher stellenweise aufgerauhten Perlen aufträgt. Zum Abdecken der Teilstriche bedient man sich beliebiger Gummischablone. Nach vollständiger Trocknung behandelt man die Perlen in der Poliertrommel in bekannter Weise, wobei der Metallbronzeauftrag ebenfalls geglättet wird und als intarsienartige Dekorlinie auf den Perlen erscheint. Auch für Kunststoffe, wie Galalith, Ernolith, Phenolith usw. läßt sich diese Dekorationsmethode anwenden, wenn man ein für den Metallstaub geeignetes Bindemittel anwendet.

Zum Färben von Zelluloidperlen kommen Farbstoffe in Betracht, die sich in Alkohol leicht lösen lassen, dabei aber auch genügend hitzbeständig sind. Das wären unter anderem Naphthalingelb, Tropäolin, Chrysoidin, Safranin, Irisamin, Viktoriablau, Methylviolett, Brillantgrün usw.

Zur Erzeugung künstlicher Perlmutterfärbungen auf Zelluloidperlen werden diese in dünne Zaponlacklösungen, in welche Fischsilber eingetragen war, getaucht. Hierauf läßt man sie trocknen, um sie hierauf in der Siebtrommel Alkoholdämpfen auszusetzen. Zum Färben der Galalithperlen verwende man basische Teerfarbstoffe und zwar setze man stets der Farbbeize pro Liter 5 ccm Essigsäure zu. Das Beizen darf nur in warmen Farblösungen geschehen und soll nie über 1/4 Stunde ausgedehnt werden. Hierauf müssen auch die Perlen stets nachpoliert werden, damit der Politurglanz zur Geltung kommt.

Will man Galalithperlen eine gravurähnliche Oberfläche geben, dann muß man gravierte Metallformen in Anwendung bringen, welche man auf ca. 130° C erhitzt hat. Die glatt gedrehten Perlen werden nun zuvor in einem Oelbade auf 130° C erwärmt und in die Form gepreßt.

Mit Fischsilberdekor kann man Galalith und andere Kunstmasseperlen dekorieren, indem man in eine mit Kopallack und Zaponlack versetzte Fischsilberlösung etwas Rizinusöl einträgt. Die Perlen werden getaucht und frei hängend oder liegend an der Luft getrocknet. Will man galvanische Ueberzüge auf Kunstmasseperlen anbringen, dann empfiehlt es sich, diese zunächst durch einen Gummigraphitlack leitungsfähig zu machen. Auf Galalith und Kunstmasseperlen lassen sich auch ähnlich, wie bei massiven Glasperlen, Schliffverzierungen erzeugen. Hiebei kommen lotrechte Steinschneideräder in Anwendung, welche man mit Stearinöl befeuchtet. Diese Arbeit muß jedoch von sachkundiger Hand ausgeführt werden, da man sonst die Ware eher verunzieren als veredeln kann. Färbungen auf anderen Kunstmasseperlen werden ebenfalls meist mit Teerfarbstoffen hervorgebracht. Bei Phenolharzmassen, wie bei Bakelit usw. benützt man zur Lösung der Farbstoffe zweckmäßig Benzol oder Alkohol.

Chinesisches Holzöl. Beim Fußbodenlack ist in der Rege eine Trockenfähigkeit erwünscht, die eine Benutzung des Raumes kurz nach dem Lackieren ermöglicht. Ein ausschließlich aus Kopal hergestellter Lack könnte diese Forderung nicht erfüllen. Wenn er auch in kurzer Zeit trocknet, so wird er doch erst nach und nach derart hart, daß er begangen werden kann. Bei der Verarbeitung von Holzöl kann man dem Lacke einen höheren Fettgehalt geben, als dies bei Leinöl möglich ist. Daß aber fettere Lacke durchweg von besserer Qualität sind als magere, darf ich als bekannt voraussetzen.



Holzöl hat man mit Recht als ein Mittelding zwischen Oel und Harz bezeichnet, denn bei entsprechender Verarbeitung kann es als Harzkörper sowohl als auch als Oel betrachtet werden. Die auffallend rege Tätigkeit auf dem Gebiete der Harzölverarbeitung zeigt sich am deutlichsten an der Zahl der Patentanmeldungen. Nachdem man aber durch immer neue Versuche und Untersuchungen veranlaßt seinen wahren Wert erkannt und das Oel als, ich möchte sagen, heute unentbehrlichen Artikel erkannt hat, stellt man mit seiner Hilfe Lacke her, die den weitgehendsten Anspüchen genügen, in vielen Fällen Lacken aus reinem Leinöl hergestellt, nicht nur ebenbürtig, sondern sogar überlegen sind. Welches Opfer an Geld, Zeit und Arbeit aber dazu gehört hat, um seine Verwendungsweise auf die Stufe zu bringen, auf der wir sie heute kennen, das wissen die wenigsten zu würdigen.

Der an Rauch erinnernde Geruch ist nicht angenehm, aber andererseits auch nicht so störend, daß er hinderlich wäre. Ohne jedes Zubereitungsverfahren trocknet Holzöl langsamer als Leinöl. Die Mischung mit Leinöl ist bei verschiedenen Lack- und Farbenprodukten, im großen Maßstabe auch in den Linoleumfabriken, üblich. Die ersten Versuche aus Holzöl Lack zu erzeugen, mißlangen. Einige Fabrikanten probierten weiter und fanden was sie wollten. Verarbeitet man Holzöl zu Lacken, so ist darauf zu achten, daß man nur solche Harzkörper resp. nur Oele verarbeitet, die sauren Charakter haben. Würde man Körper mit Holzöl verarbeiten, die ein anderes Verhalten zeigen, dann wäre eine hohe Erhitzung nicht möglich. Als geeignete Körper sind demnach zu bezeichnen: Harz, Damar und die pflanzlichen Oele. Die pflanzlichen Oele spalten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen Fettsäuren ab, welche eine Erstarrung der Masse vermeiden. Bei der Fabrikation von speziell Fußbodenlacken ist ja darauf zu achten, daß die Lacke nicht nur rasch trocknen, sie müssen auch hart werden und selbst nach längerer Zeit nicht mehr zu kleben anfangen. Am geeignetsten zur Präparation des Holzöles hat sich Harz erwiesen. Es ist nun nicht gleichgültig, in welcher Menge man das Harz anwendet, ein Zuviel an Harz ist ebenso schädlich als ein Zuviel an Holzöl. Nimmt man zu viel Harz, dann trocknen die Lacke wohl rasch an, aber sie kleben. Bei einem Holzölüberschuß trocknen die Lacke sehr langsam und sind dadurch auch nicht zu gebrauchen. Allerdings werden die Lacke im letzteren Falle gut hart.

Die Verwendung von Holzöl zu Lacken ist in der mannigfachsten Weise versucht worden. Hierbei hat sich unter anderem die merkwürdige Tatsache ergeben, daß sich Holzöl mit vielen Farbenkörpern schlecht verträgt. Eine Schmelze von 2 Teilen Harz und 1 Teil Holzöl wurde mit Bleiweiß versetzt. Dies hatte zur Folge, daß der Lackextrakt leicht beweglich blieb, d. h. nicht stockte. Weitere Versuche bestätigten die Erscheinung dieses Versuches und dienten als Basis für die Bereitung von Fußbodenlacken. Bei der Mitbenützung von Leinöl verfährt die Fabrikation entsprechend dem angelegten Preise verschieden. Karl Micksch.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12a, 2. M. 63424. **Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges, Frankfurt a. M.** Verfahren zum Verdampfen oder Eindicken von Lösungen. 15. VI. 18.

12q, 20. R. 45703. **Resan Kunstharzerzeugungsgesellschaft m. b. H., Wien.** Verfahren zur Herstellung von flüssigen oder festen harzartigen, löslichen oder unlöslichen, schmelzbaren und unschmelzbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden. 27. III. 18.

22g, 3. S. 54673. Ferdinand Sichel, Kommanditgesellschaft, Hannover-Linden und Dr. Ernst Stern, Hannover. Verfahren zum Herstellung von trocknem Malerleim. 6. XI. 20.

22g, 4. C. 27135. Chemische Fabriken Worms Akt.-Ges. Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Druck- und Stempelfarben. 31. XII. 17.

22h. 2. Sch. 55564. Walter O. F. Schilsky, Charlottenburg. Verfahren zur Gewinnung von Ersatzmitteln für trocknende Oele. Zus. z. Anm. Sch. 51586. 13. VII. 17.

22h, 2. B. 84874. Dr. Hugo Baur, Köln-Weiden und Walter Baur, Köln-Lindenthal. Verfahren zum Eindicken pflanzlicher und tierischer Oele. 6. XI. 17.

22i, 2. S. 51544. Ferdinand Sichel, Kommanditgesellschaft, Hannover-Linden und Dr. Ernst Stern, Hannover. Verfahren zur Herstellung eines Klebemittels. Zus. z. Anm. S. 49864. 20. XI. 19.

22i, 1. K. 75091. H. Kambach, Charlottenburg. Wärme- und kältebeständige Masse für Abdichtungs- und ähnliche Zwecke aus Pech, Teer, Teerölen usw. und erdigen Stoffen. 14. VIII. 20.

23b, 3. D. 39726. Deutsche Erdöl-Akt.-Ges., Berlin. Verfahren zur Reingewinnung von Paraffin. 25. V. 21.

23b, 3. D. 36619. Deutsche Erdöl-Akt.-Ges, Berlin. Verfahren zur Gewinnung der bitumen- und teerhaltigen Stoffe aus Brennstoffen. 28. X. 19.

38h, 2. L. 50831. Cobra-Holzimprägnier-Gesellschaft m. b. H., Bad Kissingen. Verfahren zur Holzkonservierung. Zus. z. Anm L. 50001. 28. VI. 20.

39b, 8. W. 46819. Wenjazit-G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von hartgummiähnlichen Massen. 16. VIII. 15

39b, 3. S. 52378. Société Ricard, Allenet & Cie., Melle, Deux Sevres, Frankreich. Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk. 24. II. 20. Frankreich 15. I. 20.

Oesterreich.

Aufgebote:

8 f. Arent Arthur, Pharmazeut in Des Moines (Ver. St. A.). Verfahren, um Materialien, namentlich Faser- und Textilstoffe, Segeltuch, Papier usw. gegen Feuer und Flammen sowie Wettereinflüsse und Feuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen. Diese Stoffe werden mit hydrolysierbaren Metallverbindungen bezw. Metallsalzen, insbesondere mit Antimonchlorid, Antimontrichlorid, Antimonsulfat, Wismutsalzen oder Antimonnitrat behandelt, welche im wesentlichen wasserfreie bezw. in einem nicht wässerigen flüchtigen Lösungsmittel gelöst sind. 12. I. 1920, A. 169—20 (V. St. A. 20. IX. 1918, 5. II. 1919 und 26. VI. 1920).

8 f. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. Imprägnierungsmittel und Zusätze zu Imprägnierungsmitteln, bestehend aus den durch Kondensation von in der Seitenkette halogenierten seitenkettenhaltigen Teerkohlenwasserstoffen, wie Aralkylhalogeniden oder den höher halogenierten Derivaten der Benzolhomologen, wie Benzylchlorid, φ-Xylilendichlorid oder ihren Aequivalenten, wie Benzylalkohol einerseits mit Naphthalin und seinen Derivaten bezw. Teeröle oder ihren Einzelbestandteilen, wie Phenanthren, Anthracen, den Xylolen, Benzol, Toluol, Zymol und Solventnaphtha, deren Derivaten und Substitutionsprodukten anderseits erhältlichen öligen und harzigen Produkten. 30. III. 1918, A. 1797—18. Deutsches Reich 8. II. 1917.

22 e. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. Verfahren zum Verkleben geformter Gebilde aus Zellulosederivaten miteinander oder mit anderen Stoffen oder Gegenständen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Estern oder Aethern von Phenolen oder Naphtholen. 29. IV. 1918, A. 2356—18. Deutsches Reich 20. IV. 1917.

23 c. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen. Verfahren zur Darstellung von als Schmiermittel verwendbaren Kondensationsprodukten aus Naphthalin und seinen Derivaten und Aralkylhalogeniden. Man führt die Kondensation der Komponenten bei Gegenwart geringer Mengen von Eisen oder seinen Verbindungen aus. 25. V. 1917, A. 2482—17. Deutsches Reich 28. I. 1916, 16. VI. 1916, 24. IX. 1915 und 21. X. 1915.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Walbel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Azetylzellulosen, Films, Gummiersatz, Holzkonservierung, Klebstoffen, Korkersatz, künstlichem Kautschuk, Kunstharzen, Kunstleder, Lacken, Isoliermaterialien, Vulkanfiber, Zellstoffmassen, Zelluloid usw.

2. Dezemberheft 1921

Diese Zeitschrift erscheint monatl. zweimal. Bezugspreis vierteljährl. f. d. Deutsche Reich geradenwegs v. Verlag sowie bei allen Postanstalten u. Buchhandlungen M. 20.—, unt. Kreuzband M. 20.90, ebenso n. Oesterr.-Ungarn. Einzelne Hefte M. 3.40. Anzeigenpreis M. 1.2⁵ f. d. viergesp. Achtpunktzeile. — Zusendung. f. d. Schriftleitung an Dr. Escales, München-O. 8, Trogerstr. 15; f. d. Bezug J. F. Lehmanns Verlag, München SW. 2, Paul Heysestr. 26, für Anzeigen an Leo Waibel, Anzeigen-Verwaltung, München C. 2, Weinstr. 2/III.

11. Jahrg. Nr. 24

INHALT:

Ueber die Herstellung künstlichen Fischsilbers.

Von Otto Parkert.

Die Gewinnung des Fischsilbers wird meist in Frankreich im größeren Maßstabe betrieben. Erst in den letzten beiden Dezennien griff man auch in Deutschland die Gewinnung des Fischsilbers und zwar von Fischen an der Ostseeküste auf. Das reine oder besser gesagt echte Fischsilber wird von den sogenannten Weißfischen gewonnen, man hat aber auch im Laufe der Zeit die Schuppen anderer Fischarten für den gleichen Zweck verwendet. Bevor wir uns auf die künstliche Herstellung des Fischsilbers einlassen, wollen wir zunächst einmal der Gewinnung des Fischsilbers überhaupt einiges Augenmerk zuwenden.

Die Schuppen der erwähnten Fischsorte werden gesammelt, gewaschen und hierauf in eine Porzellansiebtrommel gebracht, worin sie längere Zeit mit Glasmärbel oder Ballotiniperlen gescheuert werden. Unter der Trommel ist ein Glas oder Porzellangefäß angebracht, das mit weingeisthaltigem Wasser gefüllt ist, dem etwas Salizylsäure beigesetzt wird. Während der Rotation reiben sich nun infolge der ununterbrochenen Durcheinandermischung die silberartigen Bestandteile der Schuppen ab und fallen durch die Löcher der Trommel in das untere Gefäß. Im Mikroskop betrachtet erscheint die Silbersubstanz zusammengesetzt aus einer Unzahl silberglänzender Krystalle, die eine Verbindung von Guanin mit Kalk darstellen. Die „Silberwäsche" wird in dem Apparate solange fortgesetzt, bis tatsächlich aller Silberglanz von den Schuppenteilen verschwunden ist und nur ein glimmerartiger Rückstand übrig bleibt. Nun hebt man die Trommel aus, trägt neue Fischschuppen ein und wiederholt die Prozedur in ähnlicher Weise, bis aller Vorrat an Fischschuppen ausgenützt wurde.

Die in dem untergestellten Gefäß gesammelte Silbersubstanz wird bei öfterem Umrühren wiederholt mit Wasser ausgewaschen und nach längerem Stehen durch Abhebung des Waschwassers mit einem Winkelheber sontiert. Der zurückbleibende Bodensatz wird mit einem Gemisch von 60 Teilen Alkohol, 45 Teilen Wasser und 5 Teilen Salizylsäure ausgewaschen und durch einen Filter gereinigt. An gewissen Plätzen wird das Fischsilber auch mittels Reibmörsern gewonnen, wobei in einem senkrecht stehenden Gefäß raschrotierende Bürsten sich bewegen und das Silber von den Schuppen lösen, welches durch den haarsiebartigen Boden in den mit Wasser und Weingeist gefüllten Unterraum des Mörsers fällt.

Das Fischschuppenpulver hat nun aber die üble Eigenschaft, daß es rasch in Fäulnis übergeht. Um dies zu vermeiden oder doch möglichst lange hinaus zu ziehen wird daher die im Handel befindliche sogenannte Perlessenz meist mit einem Gemisch von Alkohol, Ammoniak und Salizylsäure angerührt. Über die Verwendung der Perlessenz Worte zu verlieren ist wohl überflüssig, denn in den meisten Industriezweigen der Schmuck- und Bijouteriewaren- sowie der Glasbranche wurde Fischsilber bereits verarbeitet, so daß wir uns jetzt vielmehr mit den Ersatzstoffen beschäftigen wollen, die namentlich während der Kriegsjahre für die nur in ganz geringen Mengen erhältliche echte Fischperlessenz benützt wurde.

Das erste Ersatzmaterial bildete Aluminiumpulver. Dasselbe wurde mit dem Mehlstaub von Muschelschalen vermischt und ergab so ein glänzendes silbergraues Pulver, das im bescheidenen Maße gewissen Ansprüchen genügte, aber als vollwertiger Ersatzstoff nicht anzusprechen war. Die Verwendung von salpetersaurem Silberoxyd mit Gelatine lieferte ebenfalls einen silberartigen Überzug, der aber selbst bei einem geringen Zusatze des Silbers viel zu sehr an die bekannten Verspiegelungen erinnerte, so daß man also auch da unbefriedigt blieb. Auch die Versuche mit Lüsterfarben,

sogenannten Metallüstern fielen nicht befriedigend aus, bis man erst auf meine Anregung zur Inanspruchnahme eines Stoffes schritt, der erstens einmal infolge seiner Billigkeit die alsbald damit angestellten Versuche erleichterte und der auch bei entsprechender Behandlung eine dem Naturmaterial ziemlich nahekommendes Surrogat ergibt und zwar ist dies das Glimmerstaubmehl.

Zur Erreichung eines brauchbaren Imitationsmaterials wird Glimmerschiefer einfach in einem Mörser zerkleinert und auf einer geeigneten Farbenmühle zu Pulver zerkleinert. Auf diese Weise gewinnt man ein dem Fischsilber ziemlich ähnliches Material von fettiger Beschaffenheit, das schon in dieser Form für Innendekoration bei Hohlglasperlen überraschende Resultate zeitigt. Natürlich ist man bei diesen Resultaten nicht stehen geblieben, im Gegenteil, man trachtete auch dem Material einen gewissen Perlfarbenschiller zu geben und zwar wurde das Pulver in Zinnsalzdämpfen irisiert, oder aber man vermischte es mit Lüsterfarben, die bei mäßigem Feuer ebenfalls metallische Effekte ergaben.

Trotzdem die Resultate also ziemlich befriedigend ausfielen, standen scheinbar der Allgemeineinführung dieses Kunststoffes noch Hindernisse im Wege und diese Hindernisse ergaben sich erst bei der praktischen Verarbeitung, so daß man auch da bestehende Mängel noch abzustellen bemüßigt war. Viele Verbraucher des Kunstfischsilbers hatten nämlich die Gewohnheit, das Material ähnlich wie das Perlsilber mit Gelatine oder ähnlichen Bindemitteln zu einem verhältnismäßig dünnen Silberlack anzurühren. Dabei nahm das Pulver ein mehr schmutzigweißes Aussehen an und verunzierte die Ware eher. Um diesem Übelstande zu begegnen hat man von jeden Beimischungen von Aluminiumbronze, wie es auch da noch häufig geschah, um den Silbereffekt zu erhöhen Abstand genommen und das Glimmerpulver mit sogenannter Speisegelatine angerührt, wobei man das Lösungs- bezw. Schmelzwasser noch mit etwas Borax versetzte. Schließlich und endlich sah man überhaupt von Leimlösungen als Bindemittel ab und griff zu einem Gemisch aus Kollodium, Cellit und etwas Amylazetat. Der Auftrag wird dünn gehalten und wenn notwendig mehrmals wiederholt, denn auch hier zeigte es sich, daß der Auftrag dadurch an Silberintensivität wesentlich gewinnt.

Andere Surrogate für Perlessenz, wie Kaseinlösungen in Verbindung mit Bronzepulvern und Muschelmehl, oder direkt Mehl aus gemahlenen bezw. zerkleinerten Schuppenteilen der Fische entsprechen nicht dem gedachten Zweck, ebenso haben auch Zusätze von Bindemitteln, wie Phenolharzlösungen zu dem Glimmermehl keinerlei praktische Bedeutung, weil das Phenolharz selbst auch in dünnsten Lösungen dem gebundenen Material immer ein gelbliches, also unreines Aussehen gibt.

Kitte für Installationsarbeiten.

Von Karl Micksch.

Unter Kitt verstehen wir Mischungen von Materialien sehr verschiedener Art, welche kalt oder warm, dickflüssig oder auch teigartig, zum Verbinden, Füllen, und Dichten der verschiedenen Werkstoffe verwendet werden. Die Erhärtung ist von der Zusammensetzung, namentlich von der Beschaffenheit des benützten Lösungsmittels abhängig. Die Klebstoffindustrie erzeugt heute Kitte und Klebstoffe von hoher Klebkraft, und wenn die Zusammensetzung dem Verwendungszwecke richtig angepaßt ist, können die denkbar verschiedensten Stoffe miteinander verbunden werden. Trotz der vielseitigen Verwendungsmöglichkeit muß bei allen Kitten darauf gesehen werden, daß die verbundenen, gefüllten oder gedichteten Gegenstände erst nach dem vollständigen Erhärten in Gebrauch genommen werden können.

Eisenkitt. Gußeiserne Leitungsrohre, Koch- und Waschkessel und viele andere guß- und schmiedeeiserne Objekte können mit dem sogenannten Eisenkitt, auch Rostkitt genannt, gedichtet und verbunden werden. Auch bei Gußfehlern, die bei größeren Arbeitsstücken und selbst bei Maschinenteilen zwar die Haltbarkeit nicht vermindern, aber mit Rücksicht auf das einwandfreie Aussehen einer Füllung bedürfen, kann ein sachlich zusammengesetzter Eisenkitt gute Dienste leisten. 60 Teile feine Eisenfeilspäne werden mit 2 Teilen gepulvertem Salmiak und 1 Teil Schwefelblume mit so viel Wasser gemischt, daß die Bestandteile einen steifen Brei bilden. Dem benutzten Wasser wird pro Liter ein Fünftel Liter Essig oder einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Die Verbindungsstelle, ganz gleich ob es sich um eine Dichtung, Füllung oder sonstige Verbindung handelt, wird vor der Benutzung des Kitts metallrein gemacht. Die jeweilig erforderliche Färbung erhält der Kitt durch einen entsprechenden Zusatz von Graphit. Der Kitt erhärtet erst nach einigen Tagen, folgedessen dürfen die behandelten Stellen vorher nicht in Benützung genommen werden. Die Wirkung des Kittes beruht auf der Bildung und nachträglichen Erhärtung von kolloidalen Eisenoxydchloridverbindungen.

Oelkitte. Die Auswahl unter den Ausgangsmaterialien zur Bereitung eines haltbaren Oelkittes ist nicht sehr groß, denn die Wirkung derartiger Präparate beruht auf der Eigenschaft der trocknenden Oele, insbesondere des Leinöls, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft, nach und nach zu erhärten. Die gleichzeitige Mitbenützung bindender und erhärtender basischer Stoffe, vermag den Trockenprozeß nur wenig zu beschleunigen. Leinölkitte erlangen hohe Festigkeit und Widerstandsfähigkeit.

Der bekannteste Oelkitt ist der Blei- oder Mennige-Kitt, der vorwiegend zur Dichtung der Gas- und Wasserleitungsrohre benützt wird. Bleiweiß oder Mennige werden mit Leinölfirnis oder fettem Kopallack zu einer knetbaren Masse angerieben. Die Erhärtung nimmt Wochen in Anspruch, aber die Dichtung tritt schon vor dem endgültigen Erhärten ein. Infolge der bequemen Verwendung wird der Kitt sehr vielseitig benützt. Schmiedeeiserne Gasleitungsrohre, Warmwasserrohre, Heizungskörper, Nietnähte bei Gasometern usw. werden damit gekittet. Bei manchen Arbeiten wird dem Kitt Gips als Streckmittel zugesetzt.

Leimkitt. Die Wirkung der Leimkitte beruht auf der klebenden Eigenschaft der kolloidalen Leimlösung, die durch Zusätze von Oelen eine gewisse Zähigkeit erhalten. Durch Beifügen oder auch nachheriges Bestreichen mit Formaldehyd oder Tanninlösung können diese Kitte wasserbeständig gemacht werden. Sie eignen sich besonders für die Verbindung von Holz, Stein, Glas oder Metall.

Guter Tischlerleim wird etwa 24 Stunden in Wasser gelegt, d. h. so lange, bis er gut gequollen aber nicht zu einer formlosen Masse verschwommen ist. Hierauf gießt man das Wasser ab und erwärmt die Leimgallerte auf dem Wasserbade, bis sie flüssig geworden ist und rührt unmittelbar nach beendigter Verflüssigung, aber noch vor dem Erkalten ungefähr ein Sechstel des Rauminhalts venetianischen Terpentin hinzu. Durch diese Beigabe wird dem Leim die Sprödigkeit genommen.

Glyzerinkitt. In der Praxis macht sich die

Verbindung der verschiedensten Körper notwendig. Wenn Glas auf Glas oder Glas auf Metall gekittet werden soll, muß ein sehr widerstandsfähiges, wasserdichtes Bindemittel benutzt werden. Die Fähigkeit des Glyzerins, mit Bleioxyden eine harte Masse zu bilden, ermöglicht die Bereitung eines Glyzerinkittes, der in Wasser vollkommen unlöslich ist. Fein gepulverte Bleiglätte wird mit 80 Prozent Glyzerin zu einem dicken Brei verrieben, es darf von dem Bindemittel nur soviel hergestellt werden, als unmittelbar verarbeitet werden kann, denn die einmal erstarrte Masse kann durch kein Aufschließungsverfahren nutzbar gemacht werden.

Harzkitte. Die Bindekraft der Harzkitte beruht darauf, daß die in der Wärme schmelzenden Harze beim Abkühlen wieder erstarren und infolge ihrer hohen Klebrigkeit Bindekraft äußern. Die Sprödigkeit der Harze kann durch ölige Zusätze ebenso gemindert werden, wie bei Leimkitten. Die Harzkitte sind sehr widerstandsfähig und auch vollkommen wasserdicht, aber nicht hitzebeständig. Die Zusammensetzung kann dem Verwendungszwecke entsprechend sehr verschieden gehandhabt werden. Um Metalle mit Glas, Stein usw. zu verbinden, schmilzt man 1 Teil gelbes Wachs, 4 Teile Naturasphalt und 4 Teile Harz (Kolophonium oder dergl.) Die Zusätze von Schwefel, Eisenfeile oder Graphit erfordern in der Regel eine Erweiterung der Harzbestandteile. Der in der Zubereitungsvorschrift vielfach erwähnte Zusatz von 1 Teil feinem Ziegelmehl kann auch aus Karborundumpulver bestehen. Zu dem zeitweilig erforderlichen Aufkitten von Metall auf Holz benützt man einen Kitt, der wie Siegellack angewendet wird. In einem emaillierten Gefäß schmilzt man vorsichtig 50 g Schellack und setzt der geschmolzenen Masse 30—50 g fein zerschnittene Guttapercha zu. Die Masse wird zu Stangen aufgerollt und bei der Verarbeitung mittels einer Flamme wie Siegellack behandelt.

Wasserglaskitte. Wenn Porzellan mit Metall verbunden werden soll, mischt man 2 Teile Flußspatpulver und 1 Teil Glaspulver mit soviel Wasserglaslösung, daß eine knetbare Masse entsteht. Dieselbe wird rasch auf die zu verkittenden Flächen aufgetragen und dann gut aufeinander gepreßt. Nach einigen Tagen erreicht dieser Kitt eine bedeutende Festigkeit; Glaspulver und Flußspatpulver müssen möglichst fein gesiebt sein. Eiserne Teile, die höhere Temperaturen aushalten müssen, kittet man mit folgender Zusammensetzung: 52 Teile Braunstein, 25 Teile Zinkoxyd, 5 Teile Borax werden gemischt, mit Wasserglaslösung zu einer homogenen Masse verrührt und sofort verwendet. Derartiger Kitt trocknet allmählich, hält aber dann höheren Temperaturen gut stand. Dem gleichen Zwecke dient ein mit Wasserglas angerührtes Asbestpulver.

Metallkitt. Zum Ausfüllen von Gußfehlern bereitet man einen Kitt aus 1 Teil Wismut, 3 Teilen Antimon, 8 Teilen Blei (schmelzendes Blei oder eine geeignete Legierung). Die Bestandteile werden bis zum Schmelzpunkt erhitzt und in die fehlerhaften Stellen hineingegossen. Der Antimonzusatz erhöht die Härte des Bleis. Dieser als Füllmasse benützte Metallguß kann als Kitt im Sinne des Wortes kaum angesprochen werden, er bietet jedoch den einfachsten Ausweg zur Beseitigung fehlerhafter Stellen in Metallgüssen. Zum Ausfüllen fehlerhafter Stellen wird vielfach auch das Spencemetall (Schwefeleisen, Schwefelblei, Schwefelzink und Schwefel), für kleinere Sachen auch der sogenannte Metallkitt (Kupferamalgam) verwendet.

Dekalin.

Von Dr. E. O. Rasser. (Nachdruck verboten).

Die Lackfabrikanten sind heute wieder in der Lage, eine gut riechende Ware zu liefern, nicht etwa, weil uns ausländisches Terpentinöl wieder mehr als genügend zur Verfügung steht, sondern weil wir hochwertige deutsche Terpentinölersatzprodukte besitzen, die bereits in dem letzten Jahrzehnt der Vorkriegszeit verwendet wurden, wozu heute noch Produkte gekommen sind, die ihr Dasein erst kürzerer Zeit verdanken, wie z. B. Dekalin. Es mutet deshalb geradezu eigentümlich an, wenn Verbraucher von den Händlern Terpentinöllacke fordern, ja, wenn man sogar soweit geht, Fußbodenlacke aus reinem Terpentinöl zu verlangen.

Das zeigt seitens der Verbraucher — man verzeihe mir das Wort — von wenig „Branchekenntnis". Der einsichtige branchekundige Händler oder Grossist weiß aber, was er dem Verbraucher zu antworten hat. Er wird ihm sagen, daß seit Jahren, vor dem Kriege schon, Terpentinöl nur für ganz hochwertige Lacke (Kutschenlack, Lokomotivlack, Bootslack, feuchte Luftlacke usw.) Verwendung fand, und daß alle anderen Lacke aus Terpentinöl-Ersatz bestanden. Weiter ist zu sagen, daß Terpentinöl heute einen sehr hohen Preis hat und daß die Qualität der Lacke selbstverständlich mit Ausnahme hochwertiger Lacke genau dieselbe ist, als wenn reines Terpentinöl verarbeitet worden wäre.

Der höhere Einstandspreis für Terpentinöl bedingt mithin einen höheren Preis für den Lack; wenn dieses nicht der Fall ist, so ist fraglos die Qualität vermindert worden. Aber nicht allein der höhere Preis sollte heute jeden Käufer von Lacken abhalten, reine Terpentinöllacke zu verlangen oder zu kaufen, wenn auch, wie es heute wieder der Fall ist, sich gegenseitig überbietende Lackvertreter eindringlich Terpentinöllacke anbieten, sondern es muß ganz besonders hervorgehoben werden, daß große Kapitalien dem deutschen Nationalvermögen entzogen werden.

Terpentinöl kommt bekanntlich meist aus Frankreich und aus Amerika, und der Deutsche muß hierfür, der schlechten Valuta wegen, hohe Preise zahlen und gibt keinem deutschen Arbeiter hierdurch Arbeitsgelegenheit, während er durch den Verbrauch inländischer Fabrikate der Arbeitslosigkeit steuert und das Geld im Lande läßt. Es sollte sich deshalb kein Händler finden, der seinen Kunden reine Terpentinöllacke anbietet. Er sollte auch darauf bedacht sein, daß der Konsument selbst als Verdünnungsmittel nicht Terpentinöl, sondern die ebenbürtigen Terpentinölersatzprodukte gebraucht, genau so, wie es undeutsch sein würde, wenn fremdländische Lacke in Deutschland Absatz finden würden.

So ist das Dekalin wie die Tetraline der Tetralin-Gesellschaft m. b. H., Berlin W 8, ein hochwertiger Terpentinölersatz, ja mehr als das und hat hervorragende Eigenschaften, die allseitig anerkannt sind. Vor allem aber ist es ein deutsches Produkt.

Die Verwendung der Tetraline ist durch ihr Lösungsvermögen und durch ihre Siedepunkte gegeben. Das einfache Tetralin entspricht nach seinem Siedepunkte der Klasse der Lackbenzine.

Das Dekalin $C_{10}H_{18}$ ist das vollständig hydrierte Naphthalin mit dem spezifischen Gewicht von 0,8827 (20°), einem Flammpunkte von 57,3° und einem Siedepunkt von 189—191°; es kommt mit etwas Tetralin als Tetralin-extra in den Handel.

Das Dekalin, das jetzt in größeren Mengen geliefert werden kann, so daß die Nachfrage nach diesem wichtigen Produkt befriedigt wird, besitzt eine größere



Verdunstungsfähigkeit als das Tetralin und neigt deshalb garnicht zu Wolken- und Gardinenbildung. Es eignet sich infolge seines, gegen das mehr aromatische Tetralin zurückstehenden Lösungsvermögens gegenüber ausgetrockneten ersten Anstrichen hauptsächlich für feinere Deckanstriche und Lackierungen, während Tetralin-Essenz auch im Gegensatz zu den anderen Tetralinen Phenolharze zu lösen vermag. In Dekalin ist im Gegensatz zu Tetralin Linoxin nicht mehr löslich, so daß auch die Aufweichung des Untergrundss nicht eintritt. Daß das Dekalin infolge seines hohen Flammpunktes fast genau so ungefährlich ist wie Tetralin, soll nur nebenbei bemerkt werden.

Betont aber sei, daß das Dekalin in seinen anderen Eigenschaften dem Terpentinöl sehr nahe kommt, ja gegenüber demselben so viel Vorzüge besitzt, von dessen Ersatzprodukten gar nicht geredet, daß es nach unserer Ueberzeugung alle anderen Lacklösungsmittel verdrängen muß. — Alle bei Tetralin gerügten Mängel, sagt Dr. Maier in der „Farbenzeitung", die sich oft nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln vermeiden lassen, treten beim Dekalin auch unter ungünstigen Verhältnissen nicht auf.

Einer der wundesten Punkte beim Tetralin, der ihm manche Gegnerschaft eingetragen hat, war sein Verhalten bei Weißlacken, wenn es auch feststeht und erwiesen ist, daß man auch mit Tetralin einwandfreie, nicht rosafärbende Weißlacke erzielen konnte, wie durch das Untersuchungsamt für Mal- und Anstrichmaterialien in Kiel einwandfrei nachgewiesen ist.

Hier wurden folgende Proben für Emaillelacke hergestellt:

1. 60 Teile Standöl, 1 Spur Kalkhydrat, 12 Teile Zusatz, 0,75 Teile Kobaltsikkativ und 12 Teile Tetralin;
2. 60 Teile Standöl, 1 Spur Kalkhydrat, 12 Teile Zusatz, 0,75 Teile Kobaltsikkativ, 6 Teile Tetralin, 6 Teile Benzin;
3. 70 Teile Standöl, 1 Spur Kalkhydrat, 1 Teil Kobaltsikkativ, 12 Teile Tetralin;
4. 70 Teile Standöl, 1 Spur Kalkhydrat, 1 Teil Kobaltsikkativ, 6 Teile Tetralin, 6 Teile Benzin.

Von diesen vier Proben Lack wurden in der Kälte je 50 Teile Lack mit je 40 Teilen Zinkweiß verrieben und alsdann vorgeölte und mit Bleiweiß deckend vorgestrichene Holztafeln mit diesen vier weißen Emaillelacken lackiert. Sämtliche vier Proben waren in 60 Stunden gut hart trocken, d. h. in für weiße Emaillelacke völlig normaler Zeit.

Zum Vergleich wurde dann noch eine 5. Tafel mit Hohenzollernlack von Gebr. Winkelmann, Hamburg, Friedensware aus dem Jahre 1913, in gleicher Weise hergestellt. Nach Verlauf von zirka acht Wochen konnte in keiner der fünf Platten ein rötliches Verfärben der reinen weißen Anstriche festgestellt werden. Auch konnte selbst von gediegenen Fachleuten der Hohenzollernweißlack nicht herausgefunden werden.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß hier mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln gearbeitet worden ist, wie Vermeidung und Ableitung jeglicher Wärme durch Kühlung der Mühlen, Walzen usw., stete Lufterneuerung beim Trocknen, gleichmäßige Temperatur (Kälte) beim Verreiben usw.

Wenn die Ursache des Rötlichwerdens weißer Emaillacke auch noch nicht einwandfrei chemisch geklärt ist — es gibt verschiedene Möglichkeiten, da es sowohl am Holz wie am Leinöl, das nur Spuren von Sesamöl zu enthalten braucht, vor allen Dingen an dem Mangansikkativ, dessen Mangan durch Oxydation in rote Mangansäure verwandelt werden kann usw., liegen wird — so ist doch andererseits die Rötung auch bei solchen weißen Emaillacken beobachtet worden, zu deren Herstellung nachweislich **nicht Tetralin** Verwendung gefunden hatte, bei dem die Rosafärbung aller Wahrscheinlichkeit nach auf der durch gewisse Umstände begünstigten Bildung von Tetralinverharzung beruht.

Wie dem nun auch sein mag: Um Klagen der Verbraucher in Zukunft auszuschalten, auch eine sichere ruhige Fabrikation zu ermöglichen, wurde das Tetralin einfach aus den Weißlacken herausgelassen und Dekalin einfach zur Verwendung gebracht, bei dem selbst bei den ungünstigsten Versuchsbedingungen ein Rosawerden des Weißlackes ausgeschlossen ist, wovon man sich leicht durch folgenden einfachen Versuch überzeugen kann:

Man stelle sich zunächst zwei gleiche Aufstrichmuster von Tetralin freiem Weißlack auf Weißblech her und lasse diese trocknen. Einen solchen Aufstrich stelle man in eine ein Kilogramm fassende Büchse, in der sich am Boden etwa 100 g Tetralin befinden, den anderen in eine gleich beschickte Büchse mit Dekalin, wobei durch lose aufliegende Deckel genügend Luftzutritt möglich ist. Nach spätestens 6—8 Wochen haben bei dieser Erzielung der Rosafärbung günstigsten Versuchsanordnung die Tetralindämpfe den Anstrich vollständig rosa gefärbt und auch stark aufgeweicht, während der in der Dekalinbüchse weiß und auch härter geblieben ist.

Man wird also zweckmäßig Tetralin nur noch da verwenden, wo man seine besonderen Eigenschaften, den hohen Siedepunkt und das langsame Verdunsten gerade wünscht, also beim ersten Verdünnen und in mageren Lacken — die damit hergestellten Lacke trocknen in normaler Zeit auf, die Anstriche, einmal erhärtet, kleben auch durch die Körperwärme nicht nach — im übrigen aber überall Dekalin, das freilich heute noch M. 2.— teurer ist als das Tetralin.

In Summa: Das Dekalin ist sicher in seinen Eigenschaften besser als ein gutes Lackbenzin, das für sich allein ein ganz vorzügliches Lösungsmittel darstellt.

Nebenbei sei nur bemerkt, daß bei der Verwendung als Leuchtöl Zentralvulkanbrenner der Fa. Wild & Wessel zu empfehlen sind. Das Dekalin kommt bei lebhafter Luftzufuhr dem Leuchtpetroleum gleich. Es hat sich auch bei der Verwendung zu Glühlicht und für Lötlampen bewährt.

Das hydrierte Naphthalin erwies sich ferner bei Fahrversuchen mit Autos in geeigneter Mischung als beachtenswerter Brennstoff, und als Extraktionsmittel ist es überall möglich.

Das Dekalin als heimisches Produkt muß schon aus volkswirtschaftlichen Gründen dem Terpentinöl und anderen Terpentinölersatzprodukten vorgezogen werden, selbst im Hinblick darauf, daß sein Preis ein etwas hoher ist. Das wäre tatsächlich die einzige Schwierigkeit, die zu überwinden wäre. In dem Moment, wo eine Preissenkung eintreten kann, daran zweifeln wir nicht, wird der Konsum in der Lackindustrie ein sehr großer werden.

Referate.

Gustavus J. Esselen, Jr., Die Löslichkeit der Zelluloseazetate in chlorierten Kohlenwasserstoffen. (Vortrag, gehalten in der Zellulose-Sektion der Amer. Chem. Society in Rochester im April 1921.) Zelluloseazetat ist in gewissen chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform löslich, in anderen, wie Kohlenstofftetrachlorid nicht. Es hat sich herausgestellt, daß die Lösefähigkeit der chlorierten Methan- und Aethanderivate im allgemeinen von dem relativen Wert des inneren Drucks dieser Verbindungen abhängt. Die Tatsache, daß ein geringer Zusatz an Alkohol die Lösefähigkeit gewisser Lösemittel steigert, steht im Einklang mit der gleichfalls beobachteten Tatsache des gleichzeitigen Wechsels in den polaren Verhältnissen. K.

W. K. Tucker, Nitrozellulose und ihre Lösungen in ihrer Anwendung bei der Herstellung von künstlichem Leder. (Vortrag in der Zellulose-Sektion der Amer. Chem. Society zu Rochester im April 1921.) Der Vortragende behandelte die Eigenschaften der Nitrozellulose (Grad der Nitrierung, Viskosität, Grad der Reinigung und die Wirkungen der Reinigung auf die Viskosität, Beständigkeit und Asche) und ihre Lösungen (Lösemittel, Viskosität der allgemein verwendeten Lösungen, Wirkungen der verschiedenen Lösungsmittel und anderer Stoffe auf die Viskosität der Lösungen, Menge der Nitrozellulose in den allgemein gebrauchten Lösungen). Daran schloß sich eine Besprechung der Verwendung von konzentrierteren Lösungen. K.

Philip Drinker, Verwendung des Zelluloseazetats in Europa und Flugzeugüberzüge während des Krieges. (Vortrag, gehalten in der Zellulose-Sektion der Amer. Chem. Society in Rochester im April 1921.) Der Vortrag behandelte die Entwicklung des Zelluloseazetats vom kommerziellen und wissenschaftlichen Standpunkt, die Lösemittel für Zelluloseazetat usw. bei Verwendung der letzteren zu Flugzeugüberzügen, die Entwickelung dieser Ueberzüge bis zur endgültigen Festsetzung ihrer Standardformen, die Wirkung des Sonnenlichts u. dgl. auf die Gewebe und die Mittel zur Verhütung dieser Wirkungen und endlich die Wiedergewinnung der Lösemittel bei der Herstellung der Ueberzüge sowie des Zelluloseazetats aus Aeroplangeweben. K.

W. E Tottingham, Der Einfluß der Temperatur auf die Hemizelluloseherstellung. (Vortrag, gehalten in der Zellulose-Sektion der Amer. Chem. Society in Rochester im April 1921.) Rotklee- und Buchweizenpflanzen bei 15—18° und bei 20—23° ergaben bei der niedrigeren Temperatur eine Steigerung des durch Säure hydrolysierbaren Materials und zwar 5 Proz. der Trockensubstanz der Pflanze. Es scheint, daß die Hemizellulose, welche in dem durch Säure hydrolysierbaren Material eingeschlossen ist, eine wichtige Kohlehydratreserve in der Pflanzenwirtschaft darstellt. Es wird vermutet, daß die Herabsetzung der Respiration im Verhältnis zu der Photosynthese bei niederer Temperatur die Anhäufung der Hemizellulose begünstigt. K.

Harold Hibbert und Harold S. Hill, Die Einwirkung der trockenen Bromwasserstoffsäure auf Zellulose und ihre Derivate. (Vortrag, gehalten in der Zellulose-Sektion der Amer. Chem. Society in Rochester im April 1921.) Die Verfasser haben die Wirkung der trockenen Bromwasserstoffsäure in Chloroformlösung auf Zellulose, Viskose, Dextrose, α-Methylglukosid, Rohrzucker und einige andere Derivate untersucht und festgestellt, daß man bei Zellulose und Viskose größere Mengen an Methylfurfuraldehyd erhielt, während die Dextrose 12—15 Prozent des kristallinischen Produkts ergab. Gut waren die Resultate bei Verwendung von α-Methylglukosid und anderer Derivate. Es stellte sich heraus, daß die Bildung von Brommethylfurfuraldehyd nicht von der Gegenwart einer freien Karbonyl (Keto)-Gruppe im Zellulosemolekül abhängig ist. K.

Gérald-H. Mains und Max Philips,[1] **Synthetische aus Furfuraldehyd gewonnene Harze.** Der Furfuralaldehyd: C_4H_3OCHO, das Furfural, wird nach einem neuen Verfahren von Dr. F. B. La Forge aus Maisabfällen billig gewonnen, reagiert mit einer großen Anzahl von Verbindungen, wie Phenolen und Aminen und gibt dabei harzig-teerige Produkte, die bisher wenig erforscht waren. Dies seltene Vorkommen des Aldehyds als Industrieprodukt war die Ursache, daß diese Reaktionen technisch bisher nicht verwendet wurden. Seit 4—5 Jahren extrahierte man das Furfural aus Holz- und Kopokabfällen in Frankreich. Neuerdings haben Roger Adams de la Forge, Monroe und die Verfasser auf die Möglichkeit, den Aldehyd aus Maisabfällen im großen zu gewinnen, hingewiesen. Damit ist die Erzeugung des Furfurals auf technischem Wege in den Bereich der Möglichkeit gerückt. Beckmann und Dehn haben das in Frage stehende Problem gelöst und Georges Meunier synthetische Harze, die weich, schmelzbar und löslich sind, durch Einwirkenlassen von Furfural auf Aetznatron, Ammoniak, Azeton und Anilin hergestellt. Es folgen Versuche der Kondensation des Furfuraldehyds mit den Aminen:

Anilin, gleiche Teile des Aldehyds und Amins 1 Stunde lang auf 200° in einem Kolben oder 3 Stunden lang bei 170° am Rückschlußkühler erhitzt = hartes, schwarzes bei 25° sich zersetzendes Harz. Das gleiche Resultat gab bei 100° Anilinchlorhydrat.

Ein Teil Aldehyd und 2 Teile m-Nitranilin eine Stunde und 50 Minuten bei 150° gaben das gleiche Produkt. Bei mehr als 175° trat eine heftige Reaktion unter Bildung dichter Wolken und brauner Dämpfe ein. Gleiche (5) Teile Anilin und Furfuraldehyd mit 1 Teil Salzsäure (spez. Gew. 1,19) lieferten das gleiche Resultat. Cumidin ([1]CH_3·[2]NH_2[4] Isopropylbenzol), Furfural und Salzsäure ergaben bei 150° ein schwarzbraunes, sehr hartes, bei 25° sich zersetzendes Harz. Zwei Teile α-Naphthylamin oder β-Naphthylamin und ein Teil Furfural ergaben das gleiche Resultat. Ebenso 5 Teile Furfural, 10 Teile o-Toluidin und 1 Teil Salzsäure (1,19) auf 150° erhitzt. Desgleichen 1 Teil Furfural und 2 Teile p-Toluidin 2½ Stunden auf 150° erhitzt. Gleiche Teile Furfural und m-Toluylendiamin 12 Stunden auf 25° erhitzt, ergaben das gleiche Produkt. Ebenso reagiert Xylidin in Gegenwart von Salzsäure mit Furfural beim Erhitzen auf 15—150° C. Dagegen reagierte Furfural mit Amylamin, Dimethylanilin, Diphenylamin, m-Phenylendiamin selbst bei 200° und dreistündiger Dauer der Erhitzung nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur gab das Furfural kristallisierte Kondensationsprodukte mit p-Nitranilin, Benzidin und Tolidin.

Bei Einwirkung von Furfural (1 Teil) auf Azeton (1 Teil) und Aetznatron (2 Teile) von 50 Prozent am Rückflußkühler bei 100° während 30 Minuten erzielte man eine feste, dunkelfarbige Masse. Mit Säure des Alkaliüberschusses beraubt, bei 100° getrocknet und auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, ergibt diese Masse ein hartes Harz.

Methyläthylketon (2 Teile), Furfural (5 Teile) und 50proz. Aetznatron (5 Teile) lieferten bei gewöhnlicher Temperatur ein dunkelgefärbtes Harz, das nach Entfernung des Alkaliüberschusses und Waschen ein dunkelgefärbtes, hartes Harz darstellt.

Bei Anwendung von Ammoniak als Kondensationsmittel bildet das Furfural Furfuramid, das auf 100° eine Stunde lang erhitzt ein braunes, schwarzrotes und hartes Harz bei gewöhnlicher Temperatur ergibt. Die aufeinanderfolgende Einwirkung von Aetznatron und Salzsäure führte zu einem halbharten, schwarzen, sehr zersetzlichen Harz.

Die so gewonnenen Produkte haben keinen Schmelzpunkt, sind sehr klar und erweichen allmählich bis zur Flüssigkeit. Die Erweichung tritt bei Temperaturen von 25—100° C ein. Sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen in Terpentinöl, Benzol, Azeton, Alkohol und sehr leicht in Furfural. Die Azeton-, Benzol- und Furfurallösungen hinterlassen beim Verdampfen (auf Holz) goldbraune bis schwarze Lacke.

Von diesen Harzen sind die technisch-interessantesten: Furfuralanilin, Furfur-α-naphthylamin, Furfur-o-toluidin, Furfurxylidin, Furfurazeton, Furfurmethyläthylketon, Furfuramid und Furfurnatriumhydroxyd.

Diese Produkte haben wirtschaftlich große Bedeutung. K.

[1]) Chemical and Met. Eng. 1921, S. 661—663.

Wertbestimmung von Karbolineum und anderen Imprägnierölen. Ein flaches Gefäß und ein Glasstab werden nach einem Verfahren von Dr. H. Nördlinger-Flörsheim zusammen gewogen und dann in das Gefäß 50 g des zu prüfenden Karbolineums geschüttet. Man gibt nun eine so große Menge loser, reiner Filtrierpapierschnitzel in das Gefäß, bis das Oel vollständig von dem Papier aufgesogen ist; nun wägt man wieder, um das Gewicht der hinzugegebenen Papierschnitzel zu ermitteln und läßt sodann das Gefäß an einem gegen Staub, einfallende Fliegen und dergleichen geschützten Orte stehen, wobei man von Zeit zu Zeit die mit Oel getränkten Papierschnitzel mit Hilfe des Glasstabes auflockert und umwendet, damit die Luft an alle Teile und Seiten der Schnitzel herantreten kann. In bestimmten Zwischenräumen, beispielsweise täglich oder alle paar Tage, wiegt man das Gefäß und wiederholt dies so lange, bis das Gewicht konstant bleibt, d. h. bis alle leicht verdunstenden Bestandteile des Oeles sich verflüchtigt haben. Aus der angewandten Oelmenge und dem eingetretenen Gewichtsverlust kann man dann ohne weiteres den Prozentgehalt des ursprünglichen Oeles an leicht sich verflüchtigenden Bestandteilen berechnen. Weiterhin kann man aus der Beschaffenheit des Rückstandes, der schließlich in den Schnitzeln zurückbleibt und aus den Schnitzeln selbst durch Ausziehen mit Aether usw. isoliert werden kann, wichtige Schlüsse auf den Wert des Karbolineums oder anderer Imprägnierungsöle ziehen. Schlechte Imprägnierungsöle hinterlassen bei dieser Prüfungsmethode mehr oder weniger feste harzige Rückstände, die natürlich kaum mehr einen Wert als Imprägnierungsmittel besitzen, während gute Imprägnierungsöle, von denen nur ein geringer Prozentsatz verdunstet, nach wie vor ölartigen Charakter besitzen und daher dauernd fäulnishemmend wirken. (Nach „Farbe und Lack".)

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Klasse 12)

D. R. P. Nr. 298593 vom 13. April 1915. Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Propantriol (Glyzerin) aus Zucker. Die Gärung von Zuckerlösungen mit Hefe wird in alkalischer Lösung vorgenommen. Die alkalischen Verbindungen dürfen keine Hefegifte sein und auf Zucker nicht zerstörend einwirken. Geeignete alkalisch reagierende Verbindungen sind beispielsweise: Ammoniumphosphat, Ammoniumkarbonat, Natriumphosphat, Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Amine oder Aminsalze. Zur Beschleunigung und Erhöhung der Ausbeute an Glyzerin können auch Katalysatoren, wie Mangansulfat, Eisensulfat und dergl. benutzt werden. Die Aufarbeitung der durch Vergärung erhaltenen glyzerin-



haltigen Flüssigkeit kann derartig erfolgen, daß man nach gegebenenfalls erfolgter Entfärbung eine Konzentration der Flüssigkeit vornimmt und das Glyzerin entweder durch Destillation oder durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln gewinnt. Man erhält etwa 12—22 Prozent des angewendeten Zuckers als Glyzerin. Fr.

D. R. P. Nr. 298594 vom 23. April 1916, Zusatzpatent zum D. R. P. Nr. 298593. Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Propantriol (Glyzerin) aus Zucker. Bei der Gärung von Zuckerlösung in alkalisch reagierender Flüssigkeit erhält man besonders günstige Ergebnisse, wenn man als alkalisch reagierende Salze Sulfite verwendet. Vorteilhaft kann man neben Sulfiten Salze von reduzierenden Säuren des Schwefels, wie Hydrosulfit, Hyposulfit, Sulfoxylat usw. verwenden. Die Glyzerinausbeute beträgt etwa 24 Prozent des angewendeten Zuckers. Fr.

D. R. P. Nr. 298595 vom 23. April 1916. Zusatspatent zum D. R. P. Nr. 298593. Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Propantriol (Glyzerin) aus Zucker. Es hat sich gezeigt, daß es bei der Gärung von Zucker in alkalisch reagierenden Flüssigkeiten nicht nötig ist, für jede Gärungsführung neue Hefe zu benutzen. Man kann die einmal verwendete Hefe durch eine Reinigungsgärung in sauer reagierender Flüssigkeit wieder auffrischen und dann abermals zur Bildung von Glyzerin in alkalischer Lösung verwenden. Fr.

D. R. P. Nr. 301683 vom 28. April 1915. Stephan Löffler in Charlottenburg. Verfahren zur Verflüssigung oder Spaltung von Kohle, Kohlenwasserstoffen und dergl. bei hohem Druck und erhöhter Temperatur. Bei der Durchführung der Verfahren zur Verflüssigung oder Spaltung von Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz, Erdöl, Bitumen sollen verschiedene Stoffe (Gase, Flüssigkeiten und feste Stoffe) in Reaktionsgefäßen bei hohen Drucken und Temperaturen, ungefähr 400°, aufeinander einwirken. Wegen der Gefahr des Explodierens der Gefäße wurden bisher die Wärmeträger, z. B. Heizgase, Heizflüssigkeiten durch Pumpen in Heizleitungen den zu erwärmenden Reaktionsmassen in den Gefahrenräumen zugeführt. Um die hierbei auftretenden Wärmeverluste zu vermeiden, werden in dem den Hochdruckbehälter aufnehmenden Gefahrenraum umkapselte Feuerungen angeordnet, denen Brennstoffe und Verbrennungsluft in regelbarer Menge durch Leitungen von außen zugeführt werden und welche zur Beheizung der dem Hochdruckbehälter zugeführten Reaktionsmassen dienen. Fr.

D. R. P. Nr. 336334 vom 24. Dezember 1918. Robert Tern in Berlin-Schöneberg. Verfahren zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen. Man hydriert in der Wärme unter Druck in Gegenwart von elektrolytisch gewonnenem metallischen Eisen. Das auf elektrolytischem Wege hergestellte Eisen besitzt vor den auf anderem Wege hergestellten Eisenkatalysatoren den Vorteil einer schnelleren Wirkung und einer vollkommenen Widerstandsfähigkeit gegen Kontaktgifte. Das Verfahren eignet sich besonders zum Hydrieren von Erdölrückständen, Teerölen, Asphalt usw. Fr.

D. R. P. Nr. 337061 vom 13. März 1919. Holzverkohlungs-Industrie Aktien-Gesellschaft in Konstanz. Verfahren zur Darstellung von Quecksilberverbindungen der Formaldehyd-Phenol-Kondensationsprodukte. Man erhitzt die Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd mit Salzen des Quecksilberoxyds. Hierbei tritt das Quecksilber wahrscheinlich in den Phenolkern ein, denn es ist mit den gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachweisbar. Die erhaltenen Produkte sind in Wasser und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen löslich in Aetzalkalien, sie können als Saatgutbeizmittel, als Mittel zur Schädlingsbekämpfung, als Antiseptika zu dermatologischen Zwecken Verwendung finden. Fr.

D. R. P. Nr. 337099 vom 12. September 1919. Dr. Helmut W. Klever in Karlsruhe i. B. Verfahren zur Gewinnung von Karbonsäuren und hydrierten organischen Verbindungen. Bei der Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen unter Verwendung von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Magnesium entstehen organische Verbindungen, die die unangenehme Eigenschaft besitzen, selbstentzündlich zu sein. Es wurde nun gefunden, daß man diese selbstentzündlichen Verbindungen auf einfache Weise dadurch zerstören kann, daß man das Hydriergut mit Kohlensäure behandelt. Hierbei entstehen Karbonsäuren. Hydriert man beispielsweise 1000 kg Pechdestillat in Gegenwart von metallischem Kalzium, Magnesium oder Natrium und behandelt das Produkt mit Kohlensäure, so zeigt das hydrierte Oel keine Selbstentzündlichkeit mehr. Die entstandenen Säuren (5 bis 10 kg) werden in Form ihrer Salze erhalten und durch Filtration von dem Oel getrennt. Fr.

D. R. P. Nr. 338030 vom 24. April 1918. Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H. in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Diolefinen und ihren Polymerisationsprodukten. Man erhitzt molekulare Mengen von Azetylen und Aethylen unter Druck auf erhöhte Temperatur. Hierbei können indifferente Gase, wie Stickstoff oder Kohlensäure mitverwendet werden, oder auch Flüssigkeitsdämpfe, beispielsweise Benzol, Benzin, Petroleum usw. Arbeitet man in Gegenwart von Kontaktsubstanzen, beispielsweise Oxyde oder Hydroxyde der Aetz- oder Erdalkalien, Oxychloriden oder deren Gemischen, so können der Druck, die Temperatur und die Dauer der Einwirkung noch mehr vermindert werden. Aus Azetylen und Aethylen erhält man 1,3-Butadien. Fr.

D. R. P. Nr. 338281 vom 25. Mai 1918. Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H. in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Alkyläthern des Vinylalkohols und seiner Homologen. Man bringt Azetylenkohlenwasserstoffe unterhalb 0° zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren, wie Quecksilberverbindungen unter erhöhtem Druck mit konzentrierter Schwefelsäure zur Einwirkung und behandelt das erhaltene Reaktionsprodukt mit Alkoholen. Man kann auch so verfahren, daß man der konzentrierten Schwefelsäure von vornherein Alkohole zusetzt. Fr.

D. R. P. Nr. 338358 vom 19. Dezember 1916. Israel Bronn in Charlottenburg. Verfahren zur Gewinnung von Aethylalkohol und anderen Aethylabkömmlingen aus Destillationsgasen der Kohle. Die vom Ammoniak und aromatischen Kohlenwasserstoffen zum größten Teil befreiten Koksofengase werden stufenweise abgekühlt, dabei werden sämtliche Nebenbestandteile, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenwasserstoffe und die Reste von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol getrennt voneinander in verwertbarem Zustande quantitativ ausgeschieden. Das von Nebenbestandteilen so befreite Gas wird weiter gekühlt und komprimiert. Das verflüssigte Gas, das aus Aethylen und Methan besteht, wird von den unverflüssigten Gasen, wie Kohlenoxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff getrennt, und dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Aethylen wird dann nach bekannten Verfahren in Alkohol, Aldehyd, Essigsäure usw. übergeführt. Das Methan kann als hochwertiger Brennstoff, zur autogenen Metallbearbeitung, als Betriebsstoff für Gasmotoren Verwendung finden. Fr.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel (Klasse 22).

Franz. Patent Nr. 520404. Hermann Feldmann in Deutschland. Verfahren zur Herstellung einer Ueberzugsmasse. Die Masse besteht aus einer Lösung von Zelluloid in Amylazetat und Benzol oder Alkohol, der man Bleiweiß und eine Grundmasse zugesetzt hat. K.

Franz. Patent Nr. 520297. Compagnie Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von Japanlack. Zu einer Emulsion von Asphalt- oder Oelprodukten in Wasser gibt man einen nichtöligen kolloiden Stoff (Gelatine, Leim, Agar-Agar, Stärke, Wasserglas). K.

Franz. Patent Nr. 520710. Gaston Mallezé in Frankreich. Apparat zur Herstellung von Leimpaste und anderen analogen Produkten. Der Apparat besteht aus einem Trichter, dessen abgestumpfter Teil durch einen Zylinder verlängert ist, der in einem Sieb aus Metallnetz endet und einen mit der Hand zu bewegenden Kolben enthält, mittels dessen die Masse in dem Zylinder durch das Sieb gedrückt wird. K.

Franz. Patent Nr. 520999. Oscar Catulle in Belgien. Anhaftendes Präparat für Fahrradschläuche, Treibriemen usw. Man mischt Kolophonium (55 Prozent) in der Hitze mit (35 Prozent) Kautschuk, kühlt das Gemisch ab und fügt ihm norwegischen Goudron (10 Prozent) zu. K.

Franz. Patent Nr. 521473. Jean Camoin und Frau geb. Anne Passerien in Frankreich. Verfahren zum Entwässern von Fischschuppenessenz zum Zwecke, einen glänzenden, perlmutterartigen und unveränderlichen Zelluloselack zu erhalten. Man behandelt die Fischschuppensubstanz mit ammoniakalischem Wasser, in dem man Zucker (Sirup) gelöst hat. Hierbei bleiben die silbernen Teilchen in Suspension, worauf man den Zuckersirup entfernt. Als Lösemittel für die Fischschuppensubstanz verwendet man alsdann Amylazetat, Azeton, Aether oder einen chlorierten Kohlenwasserstoff. K.

Franz. Patent Nr. 521476. Georges Dreyfus in Frankreich. Feuerfestes Ueberzugsmittel aus Zelluloseazetat. Man löst Zelluloseazetat in einem Gemisch von Methylazetat, denaturiertem Spiritus, Benzin, Triazetin und Triphenylphosphat. K.

Plastische Massen, Zelluloid, Guttapercha, Kautschuk. (Klasse 39.)

D. R. P. Nr. 336146 vom 25. Juli 1919. Peter Friesenhahn in Berlin-Grunewald. Verfahren zur Abscheidung des Kautschuks aus Rohkautschuk und vulkanisierten Kautschukabfällen. Als Lösungsmittel für Kautschuk verwendet man hydrierte Phenole oder ihre Umwandlungsprodukte wie Zyklohexanon und seine Homologen, Zyklohexanole und ihre Ester, für sich oder im Gemisch, gegebenenfalls auch gemeinsam mit anderen Lösungs- oder Quellungsmitteln. Fr.

D. R. P. Nr. 336476 vom 15. Februar 1918. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln a. Rh. Plastische Massen. Die durch Kondensation von halogenierten seitenkettenhaltigen Teerkohlenwasserstoffen oder ihre Aequivalenten, wie Aralkylhalogeniden oder die höher halogenierten Derivaten der Benzolhomologen, z. B. Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzylalkohol, Xylylchlorid, p-Xylylenchlorid einerseits mit Naphthalin und seinen Derivaten, wie Methylnaphthalin bezw. Teerölen oder ihren Einzelbestandteilen, wie Phenanthren, Anthrazen, den Xylolen, ihren Derivaten und Substitutionsprodukten andererseits erhältlichen öligen oder harzigen Produkte liefern beim Verarbeiten mit den Aethern der Zellulose neue Kunststoffe von hervorragenden Eigenschaften. Die Massen zeichnen sich durch hohe Isolationsfähigkeit, gute Durchschlagsfestigkeit, Gasdichtigkeit, Beständigkeit gegen



Wasser und Alkalien aus. Die Mischungen eignen sich auch zur Herstellung wasserdichter Stoffe, Ballonstoffe, Lacken, Folien usw. Fr.

D. R. P. Nr. 338295 vom 2. September 1919. Xylos Rubber Company Limited in Manchester, England. Verfahren zur Regenerierung von Kautschuk. Der gemahlene Kautschukabfall wird mit einer Mischung von Aetznatron, Anilin, Xylol und Wasser im Druckgefäß auf 175° erhitzt. Fr.

Franz. Patent Nr. 522053. Ferdinand Ringer in Deutschland. Verfahren zur Herstellung einer verarbeitbaren und harten Masse aus vegetabilischen oder animalischen Fasern. Man mischt vegetabilische oder animalische Fasern mit einer Chlormagnesiumlösung, setzt eine geringe Menge einer Fettsäure oder Glyzerin hinzu und vermahlt das Gemisch mit Steatit und Magnesit zu einer plastischen Masse. Eventuell setzt man beim Vermahlen eine klare Leimlösung und Formalin zu. In der Form unterwirft man die Masse starkem Druck. K.

Brit. Patent Nr. 110059 vom 9. Dezember 1916. The Dunlop Rubber Company Limited in London und Douglas Frank Twiss in Sutton Coldfield, Warwick. Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen. Man löst Aetzalkalien in Glykol oder Glyzerin, das man durch Erhitzen auf 175° entwässert hat, gegebenenfalls kann man der Mischung auch noch Aetzkalk zusetzen. Vermischt man Kautschuk mit dieser Mischung und mit Schwefel und den üblichen Füllstoffen, so findet eine erhebliche Beschleunigung der Vulkanisation statt. Fr.

Brit. Patent Nr. 142083 vom 11. Februar 1920. André Heilbronner in Paris. Verfahren zur Herstellung von Kautschukprodukten. Um die durch den Zusatz von Bleiglätte hervorgerufene Dunkelfärbung der Kautschukprodukte zu vermeiden, werden an Stelle der Bleiglätte reduzierend wirkende Stoffe, wie Hydrochinon, Pyrogallol, Tannin, Paraaminophenol, Glyzin, Trioxymethylen, Hydrosulfite usw. verwendet. Fr.

Brit. Patent Nr. 154334 vom 26. August 1919. Henry Dreyfus in London. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen aus Zelluloseazetat. Als Gelatinierungsmittel verwendet man alkylierte Bensolsulfonamide, wie Benzolmonomethylsulfonamid. Benzolmethyläthylsulfonamid usw. Fr.

Brit. Patent Nr. 160499 vom 24. November 1919. Stanley John Peachey in Stockport Cheshire und Allon Skipsey in Scarborough. Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschukmassen, die Substanzen enthalten, welche bei dem gebräuchlichen Vulkanisationsverfahren zersetzt werden. Mischungen von Kautschuk mit Sägemehl, Lederabfällen, Korkmehl, Wollabfällen. Teerfarben werden bei gewöhnlicher Temperatur abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd behandelt. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1358653 vom 8. Dezember 1916. Charles Lee Reese in Wilmington, Delaware, und The Arlington Company in Arlington, New Jersey. Verfahren zur Herstellung von haltbaren Massen aus Nitrozellulose. Nitrozellulose mit niedrigem Stickstoffgehalt, beispielsweise Pyroxylin, werden mit 0,1 bis 2 Prozent Dizyandiamid vermischt, gegebenenfalls unter Zusatz von Kampfer und flüchtigen Lösungsmitteln. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1360486 vom 17. Mai 1920. John Vigers Worthington, Alfred William Tovey Heyde und The Dunlop Rubber Company Limited in London. Verfahren zum Behandeln von Rohkautschuk. Man erhitzt Rohkautschuk in einer Atmosphäre eines inerten, nicht oxydierend wirkenden Gases, wie Wasserdampf. Nach Beendigung der Behandlung wird im Vakuum getrocknet. Man erhält ein gleichförmig weiches Produkt. Fr.

Amerik. Patent Nr. 1360744 vom 16. März 1918. Harry H. Hazeltine und Morton Gregory in Tacoma, Washington. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Man erhitzt eine Mischung von Fischöl mit Schwefel im offenen Gefäß, bis alle Luft und Wasser vertrieben ist, dann wird im geschlossenen Gefäß auf etwa 175° erhitzt. Fr.

Technische Notizen.

Vom Schellack. Von Karl Micksch. (Nachdruck verboten.) In der Zeit des Materialmangels haben wir erfahren, daß der zu Polituren benützte Schellack durch keinerlei Behelfprodukte ersetzt werden kann. Ursprünglich betrachtete man dieses aus dem Gummilack gewonnene Harz als ein natürliches Pflanzenprodukt, welches aus den jungen Trieben verschiedener in Ostindien und Ostafrika vorkommender Feigenbäume, wie auch einiger Mimosenarten, infolge des Anstichs der Lackschildlaus ausfließt. Der englische Naturforscher Stebbing hat nach neueren Untersuchungen festgestellt, daß es sich um gar kein Pflanzenharz handelt, das Produkt ist vielmehr eine tierische Ausscheidung. Sobald dieses Insekt die Zweige dieser Bäume ansticht und seinen Saugrüssel in die Wunde versenkt, saugt es den süßen Saft mit solcher Gier, daß unmittelbar darauf die Ausscheidung in Tätigkeit tritt. Die zähflüssige, harzige Absonderung der Lackschildläuse bildet zunächst kreisrunde, kugelförmige Höckerchen, die jedoch bald ineinander fließen und das Insekt allmählich einhüllen. Die große Menge und die schnelle Fortpflanzungsfähigkeit der Tierchen erklären es, daß die kleinen Höckerchen so ineinander fließen, daß die Masse eine einheitliche Lackkruste bildet. Dieses Harz enthält den Farbstoff Lackdye. Nach Gewinnung dieses Farbstoffes durch Ausziehen mit Wasser wird der Harzrückstand getrocknet, dann geschmolzen, durch Gewebe- und Drahtgeflecht geseiht und in dünne Tafeln, in Kuchen oder dicke Stücke gegossen. Die so erhaltenen Produkte bilden den Schellack in seinen verschiedenen Handelssorten, die nach Qualität und Farbe unterschieden werden. Beim Erwärmen erweicht der Schellack leicht und läßt sich dann zu Fäden ausziehen, so erhält man den gesponnenen Schellack. Diese dunklen Sorten werden nun häufig mit Schwefelarsen orangegelb gefärbt. Man erkennt die Fälschung an dem Knoblauchgeruch beim Verbrennen und an der Undurchsichtigkeit der Blättchen. Aus derartig verfälschtem Schellack hergestellte Politur kann manchen Polierer in große Verlegenheit bringen, indem zarte Holztöne, vor allem einige Beiztöne durch dieselbe stark verändert werden.

Den gebleichten Schellack erhält man durch Behandlung des gewöhnlichen blonden Produktes mit unterchlorigsaurem Natron. Das natürliche Produkt, also der gewöhnliche Schellack, verliert durch längeres Lagern an der Luft nichts von seiner Güte. Anders beim gebleichten Schellack. Dieser kann nur unter Luftabschluß, also für gewöhnlich nur durch Einlegen in Wasser, für längere Zeit aufbewahrt werden. An der Luft aufbewahrter gebleichter Schellack zerfällt bröselig, wird wieder gelb und nach und nach selbst in bestem Alkohol unlöslich. Ein derartig zerfallener weißer Schellack löst sich nur noch teilweise unter Zusatz von Alkoholäther und auch hier mit einem Verlust von 30—40 Prozent; bei den heutigen hohen Schellackpreisen ein ganz bedeutender Ausfall, der durch Kenntnis der richtigen Behandlung ganz leicht vermieden werden kann.

Kunstleder aus tierischen Sehnen. Ein neues, unter D. R. P. Nr. 336171 patentiertes Kunstleder besteht in einer Zusammenstellung eines Faserstoffes, den man durch Zerkleinerung tierischer Sehnen erzielt, mit in Wasser unlöslichen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Aethern der Zellulose in Gegenwart oder Abwesenheit von weichmachenden bzw. plastischmachenden Mitteln. Den Faserstoff erhält man aus den Sehnen durch Kollern, Pressen, Schlagen, Kratzen, Schneiden, Reißen u dgl. in bekannter Weise. Man kann ihn roh oder gegerbt oder gebleicht oder gefärbt oder entfettet verwenden. Er wird mit einer dickflüssigen Lösung eines Zelluloseäthers durch Rühren oder Kneten auf Knetmaschinen oder Kalanderwalzen vermischt, wobei ein weichmachendes Mittel, wie trocknende Oele, fettsaure Metalle, Wachse, Paraffin, Seifen, Fette, Türkischrotöl, Kampfer bezw. Kampferersatz, zugegen sein kann. Dann wird in Platten ausgegossen bezw. ausgewalzt, worauf die Platten einem gewissen Druck ausgesetzt werden können. Die Masse zeichnet sich durch Festigkeit, Zähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen pysikalische und chemische Einflüsse und große Lederähnlichkeit aus. Sie findet Verwendung für die Zwecke, zu denen Leder verwendet wird, sowie auch als Fußbodenbelag, Wandbekleidung, Dichtungsmasse u. dgl.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

12e, 4. F. 46311. Emilio Fiorini, Mailand, Italien. Misch- und Emulgiervorrichtung. 21. II. 20. Italien 25. XI. 13 und 25. X. 19.

12e, 1. F. 47274. Andrew Miller Fairlie, Atlanta, Georgia, V. St. A. Füllung für Reaktions- und Absorptionsräume u. dgl. 10. VII. 20. V. St. A. 23. III. 18.

22g. 10. D. 33275. Dubois & Kaufmann, Rheinau b. Mannheim. Verfahren zur Herstellung von Emulsionen. 28. II. 17.

22i, 2. S. 50204. Ferdinand Sichel, Kommanditges., Hannover-Linden und Dr. Ernst Stern, Hannover. Verfahren zur Herstellung von Holzleim. 19. V. 19.

22h, 5. H. 80600. Johannes Hinkelbein, Darmstadt. Verfahren zur Herstellung einer festen Politurmasse. 9. IV. 20.

23c, 1. R. 41953. Exportingenieure für Papier- und Zellstofftechnik G. m. b. H., Berlin. Schmiermittelersatz. 10. V. 15.

23c, 3. L. 48784. Gustav Lohse, Teltow b. Berlin. Verfahren zur Abscheidung der unverseifbaren Bestandteile aus Naphthensäuren zwecks Gewinnung von Naphthenseifen. 26. VIII. 19.

23f, 3. Z. 11411. Johann Zander und Peter Zander, Düsseldorf. Vorrichtung zum Gießen von Kerzen aus Wachs o. dgl. 20. II. 20.

39b. 6. B. 87081. Byk-Guldenwerke, Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin. Verfahren, Azetylzellulose für sich oder im Gemisch mit Nitrozellulose oder Harzen weich bis gummiartig zu machen 9. VIII. 18.

39b, 6. C. 29012. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung flüssiger Weichhaltungsmittel. 21. IV. 20.

39b, 6. C. 29013. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung flüssiger Weichhaltungsmittel. Zus. z. Anm. C. 29012. 21. IV. 20.

80b, 12. F. 46428. Arno Frohberg, Löhnberg, Lahn, Nassau. Verfahren zur Herstellung von Formstücken aus mit Sulfitzellstoffablauge angemachtem Lehmbrei. 11. III. 20.

40a, 4. R. 50578. Jean Réol, Lyon. Mechanischer Etagenofen zum Rösten, Trocknen, Brennen, Reduzieren usw. 3. VII. 20. Frankreich 9. VIII. 18.

Erteilungen:

39a. 787398. Carl Braun, Stöckigt i. V. Vorrichtung zum Einspannen von Glasformen für die Gummiindustrie. 22. VII. 21.

81, 1. K. 71454. Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin. Verfahren zur Herstellung von linoleumartigen, elastischen Belagmassen aus einem Gemisch von Nitrozellulose mit Weichmachungsmitteln unter Zusatz von Farb- und Füllstoffen. 30. XII. 19.

12c, 1. 341829. Karl Pfisterer, Zuffenhausen, Württb. Misch- und Sättigungsapparat. 19. X. 19.

12d, 23. 342341. E. de Haën, Chemische Fabrik „List", G. m. b. H., Seelze b. Hannover. Verfahren zum Reinigen von Oelen. 2. 8. 18.

12g, 2. 342094. E. Merck, Chemische Fabrik, Dr. Erich Kuhtz und Dr. Karl Roth, Darmstadt. Verfahren zur Herstellung eines hochwirksamen Katalysators. 21. VI. 19.

39b, 9. 342365. Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg. Verfahren zur Herstellung von hartgummiähnlichen Stoffen. 17. II. 20.

39b, 3. 342098. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. Verfahren, chemische Apparate oder deren Teile durch Herstellen aus oder Umkleiden mit Hartgummi chlor-, säure- und alkalibeständig zu machen. 9. V. 13

39b, 7. 342099. Folien- und Flitterfabrik Akt.-Ges., Hanau. Verfahren zur Herabsetzung der Feuergefährlichkeit des Zelluloids. 14. IX. 17.

22h, 1. 343100. Albert Lück, Leopoldshall-Staßfurt. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Harz aus Holz durch Extraktion mittels Terpentinöl. 1. II. 19.

Gebrauchsmuster:

39a. 791259. Gustav Schäfer, Berlin. Vulkanisierkapsel. 22. XI. 20.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Leo Waibel in Ebenhausen bei München. Druck von Kastner & Callwey in München.

